



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Chemie 4: Angewandte Physikalische Chemie

Beiträge zur Umweltprobenbank

Herausgeber:

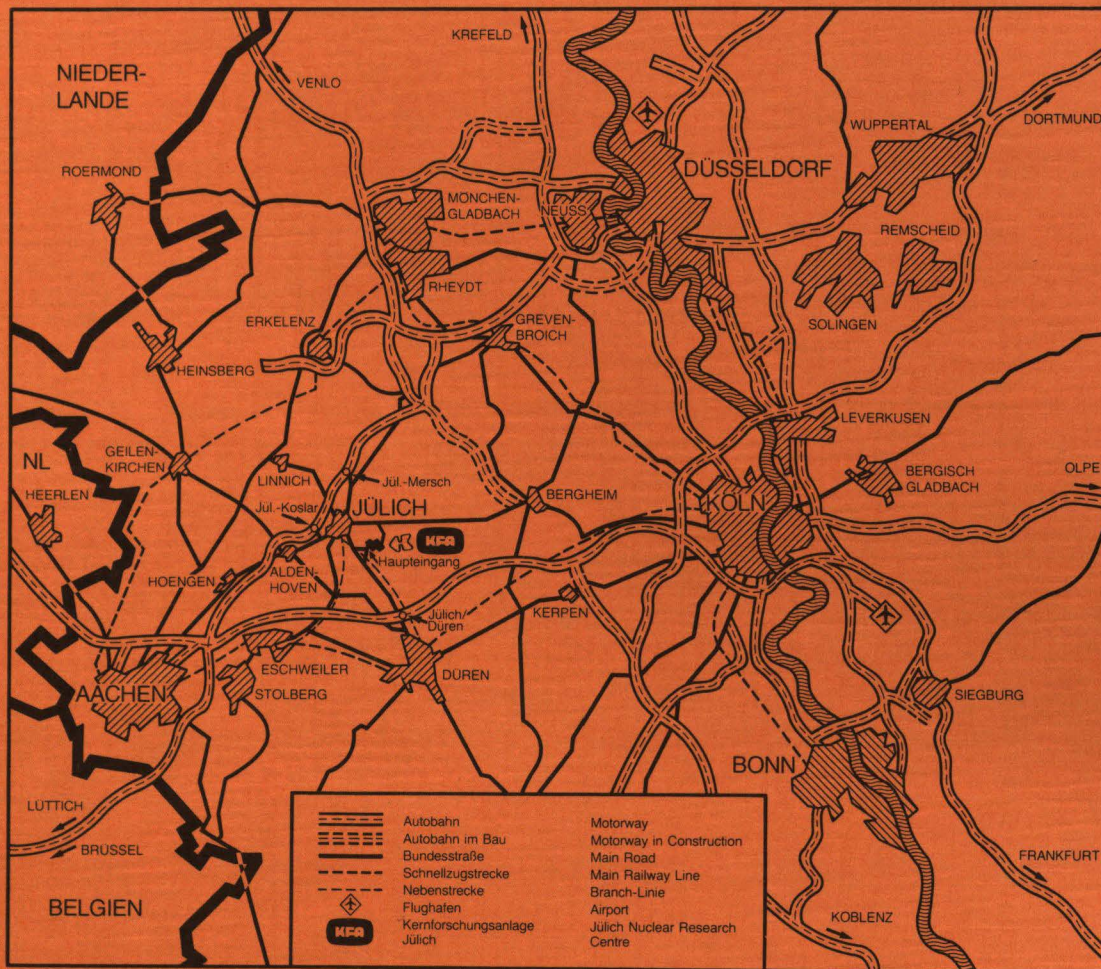
M. Stoeppler und H. W. Dürbeck

**4. Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse zur
standortabhängigen Aufnahme und Verteilung von
Spurenelementen durch die Salzmarschpflanze
Aster tripolium von Marschwiesen des Schelde-
estuars, Niederlande**

von

Matthias Rossbach

Jül-Spez-365
Juli 1986
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 365
 Institut für Chemie 4: Angewandte Physikalische Chemie Jül-Spez-365

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 19 13 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Beiträge zur Umweltprobenbank

Herausgeber:

M. Stoeppler und H. W. Dürbeck

4. Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse zur standortabhängigen Aufnahme und Verteilung von Spurenelementen durch die Salzmarschpflanze *Aster tripolium* von Marschwiesen des Schelde-estuars, Niederlande

von

* Matthias Rossbach

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
0	Übersicht, deutsch	4
0.1	Übersicht, englisch	5
1.	Einleitung	6
1.1	Aufgabenstellung	11
1.2	Prinzip der Neutronenaktivierungsanalyse	12
1.3	Erhöhung der Empfindlichkeit der INAA durch Abschirmung und Antikoinzidenzmessmethode	14
2.	Experimentelles	16
2.1	Fe/Pb-Abschirmung	16
2.2	Detektorsystem	20
2.3	Elektronik	21
2.4	Auswertung der Spektren	23
2.5	Experimentelle Tests, Erfahrungen und Methodik zur INAA	24
2.5.1	Behandlung der Proben vor der Bestrahlung	24
2.5.1.1	Vorbereitung der Suprasilampullen	24
2.5.1.2	Einwiegen der Proben	26
2.5.1.3	Abschmelzen der Ampullen	26
2.5.2	Bestrahlungseinrichtung	27
2.5.3	Herstellung der Multielementstandards	28
2.5.3.1	Herstellung der Standards aus Stammlösungen	28
2.5.3.2	Herstellung der Arbeitsstandards	29
2.5.4	Bestrahlungs- und Messbedingungen	32
2.5.5	Überprüfung der Konzentrationen in den synthetischen Standards mit verschiedenen Referenzmaterialien	33
2.5.6	Notwendige Bedingungen für die Anticomptonmessmethode	36

	Seite
3. Die Salzmarschpflanze "Aster tripolium"	39
3.1 Das Halophytenproblem	39
3.2 Morphologie und Verbreitung	40
3.3 Beschreibung des Standorts	41
3.4 Probennahme und Probenvorbereitung	43
4. Ergebnisse der Spurenelementanalyse	45
4.1 Diskussion der Fehlerquellen	45
4.2 Probenbankmaterialien	46
4.2.1 Boden	47
4.2.2 Klärschlamm	47
4.2.3 Algen	48
4.2.4 Pappelblätter	49
4.2.5 Weitere Spurenelementanalysen	49
4.3 Bodenproben der Salzmarschwiesen	50
4.4 Aster tripolium Proben	50
5. Diskussion der Spurenelementbestimmungen	52
5.1 Boden	53
5.1.1 Interelementkorrelationen	58
5.2 Vergleichende Betrachtung der Spurenelementgehalte in den Pflanzenproben	59
5.2.1 Aufnahme- und Translokationsfaktoren	63
5.2.2 Interelementkorrelationen	69
6. Biochemische Trennmethode an Pflanzenextrakten	77
6.1 Probennahme	78
6.2 Aminosäuretrennung mit Hilfe der Dünnschicht- und Gaschromatographie	80
6.3 Gelfiltration mit Sephacryl S-200	81
6.4 Spurenelementanalyse in ausgewählten Fraktionen der Gelfiltration äthanolischer Pflanzenextrakte	83

	Seite
7. Diskussion - Schlußfolgerungen	86
7.1 Diskussion der Möglichkeit eines artspezifischen "Fingerprint" anhand der individuellen Spuren- elementverteilung	88
7.2 Varianzanalyse	92
8. Zusammenfassung	95
9. Literatur	97
10. Tabellen	117
11. Abbildungen	143
12. Danksagungen	170

0. Übersicht, deutsch

In einer ökochemischen Studie über die Aufnahme von Schwermetallen durch Salzmarschpflanzen wurden in *Aster tripolium* aus zwei unterschiedlich belasteten Salzmarschbereichen der Nordsee die Gehalte von 20 - 30 Spurenelementen im Boden und den Pflanzenorganen bestimmt. Hierzu wurde zunächst ein nachweisstarker Gammaeßplatz für die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) eingerichtet und getestet. Empfindlichkeitssteigernde Maßnahmen sowie notwendige Bedingungen zur verlässlichen Spurenelementbestimmung mit Anticomptonspektrometern (ACS) werden beschrieben. Kontrollmessungen an Referenz- und Kontrollmaterialien der deutschen Umweltprobenbank ergaben Aufschluß über die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der Methode. Zur Charakterisierung des Belastungsgrades der Salzmarschböden wurden Belastungsklassen für die einzelnen Elemente angegeben; zusätzlich wurden Interelementkorrelationen bestimmt. Für die biologischen Proben wurden Aufnahme- und Translokationsfaktoren errechnet. Das häufige Auftreten von signifikanten Elementkorrelationen in Pflanzenorganen wurde im Sinne einer eher physiologisch kontrollierten, als einer Aufnahme entsprechend dem Bodenangebot interpretiert. Um weitere Auswirkungen unterschiedlicher Schwermetallbelastung an diesen Pflanzen festzustellen, wurden biochemische Trennmethoden angewandt und in ausgewählten Extrakten die Spurenelementmuster bestimmt. Hierbei erwies sich die Gelfiltration an äthanolischen Auszügen als vielversprechende Methode, um einer Spezifikation von Schwermetallen im pflanzlichen Organismus näher zu kommen. Zusätzlich wurden Vorschläge für einen artspezifischen Fingerprint als charakteristisches Erkennungsmerkmal für Belastungsgrad und Artbestimmung von Referenz- und Probenbankmaterialien erarbeitet. *Aster tripolium* als Cd-akkumulierende Pflanze dürfte als Indikator bei der Überwachung von Cd-belasteten Salzmarschgebieten besonders geeignet sein.

0.1 Übersicht, englisch

As part of an environmental chemical investigation the uptake of heavy metals by a saltmarsh plant *Aster tripolium* from two differently polluted salt marsh sites of the North Sea between 20 to 30 trace elements were determined in soil and plant organs. A sensitive gamma ray counting system was installed and tested for instrumental activation analyses (INAA). Installations to improve sensitivity as well as conditions necessary for reliable trace element analysis with the aid of Anticompston spectrometers (ACS) are described. The accuracy and reproducibility of the method was determined by the analysis of reference- and control materials of the german environmental specimen bank. In order to characterise the state of pollution of the salt marsh soils pollution-factors for single elements as well as interelemental correlations were evaluated. In addition, uptake and translocation factors of the biological samples were calculated. The many highly significant correlations between elements within the plant organs indicated that uptake appears to be physiologically controlled and not dependent on soil concentration. In order to detect further consequences of differing pollution influences within these plants biochemical separation techniques were applied and trace element levels in selected extracts were determined. For the specification of heavy metals gelpermeation chromatography of ethanolic extracts proved to be the most promising method. Furthermore, propositions for the use of trace elements as a fingerprint for pollution status and characterisation of species for referenz- and specimenbank materials have been developed. *Aster tripolium* as a cadmium accumulating plant can probably be used as an indicator in the monitoring of cadmium polluted salt marsh areas.

1. EINLEITUNG

Die natürliche stoffliche Zusammensetzung unserer Umwelt hat im Laufe der Entwicklungsgeschichte auch die Beteiligung von chemischen Elementen in sehr geringen Konzentrationen ($\leq 1:100000$), den Spurenelementen, im biologischen Stoffwechsel vorgesehen und deren Funktion festgelegt. Während Licht, Temperatur und Feuchtigkeit als notwendige Bedingungen für biologische Aktivität in weiten Grenzen tolerierbar sind, reagieren lebende Systeme sehr empfindlich auf Schwankungen in der mineralischen Zusammensetzung ihrer Umgebung (Schwarz, 1977), die durch Nahrung, Luft und Wasser assimiliert wird. Diese Beobachtung veranlaßte Aureolus Paracelsus (1493-1541) bereits 1530 zu der Bemerkung, daß die Verträglichkeit eines Stoffes allein durch dessen Konzentration bestimmt ist, wie es auch in Abb. 1 zum Ausdruck kommt.

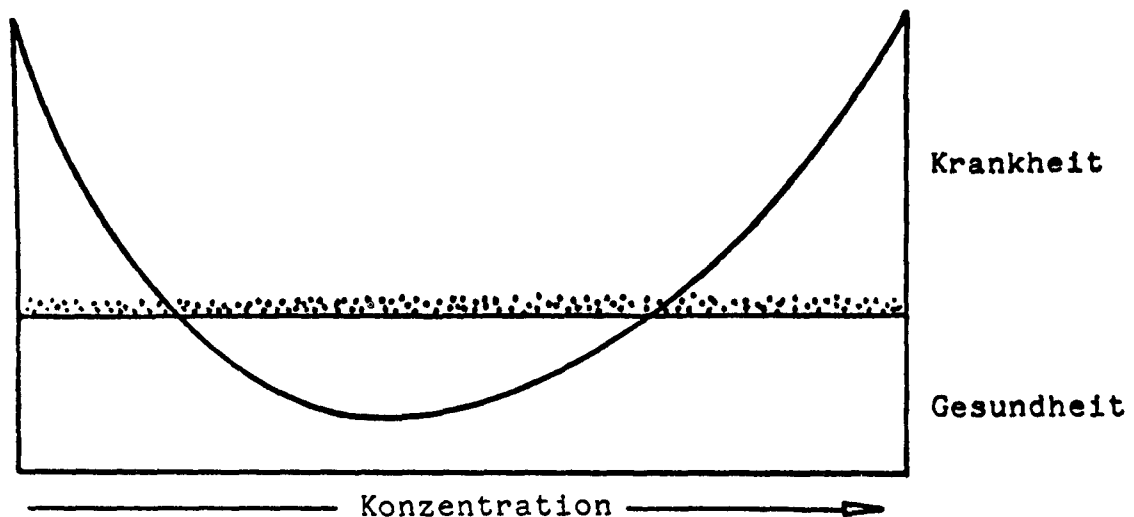


Abb. 1: Allgemeine Verträglichkeitskurve für essentielle Spurenelemente in biologischen Systemen. Die Empfindlichkeit im niedrigen Konzentrationsbereich (deficiency) ist i. A. größer als im höheren Konzentrationsbereich (toxicity). Nach: Hopps, 1980

Die Spurenelemente werden im allgemeinen unterteilt in

- essentielle, d. h. für biologische Prozesse in geringen Konzentrationen unverzichtbare,
- physiologisch unwirksame, (d. h. Essentialität bzw. Toxizität noch nicht beobachtet) und
- in toxische, die schon in geringsten Konzentrationen Störungen des Stoffwechsels hervorrufen.

Diese qualitative Unterscheidung erscheint auch im paracelsischem Sinne höchst zweifelhaft, da man einerseits z. B. Vergiftungen durch das "essentielle" Element Eisen kennt, andererseits aber das höchst toxische Element Cadmium als möglicherweise essentiell bereits diskutiert. Aus heutiger Sicht ist die chemische Form, in der ein spezielles Spurenelement vorliegt, für dessen biologische Wirksamkeit ausschlaggebend (Fe^{2+} - Fe^{3+} , Methyl-Hg/ Hg_{Met}). Deshalb könnte Cd in der einen Bindungsform durchaus essentiell, in einer anderen wiederum toxisch wirken.

Nach dem derzeitigen Wissensstand hält man die

- 10 Spurenelemente F, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Mo und J beim Menschen für essentiell,
- 3 weitere, Si, V und Ni, bei einigen Tieren und möglicherweise beim Menschen für essentiell, bei
- 3 weiteren, As, Cd und Sn, gibt es Anhaltspunkte aber noch keine Beweise für Essentialität und
- 3 weitere, Li, B und Ag, halten einige Experten für möglicherweise essentiell (nach Hopps 1980).

Die Aufnahme der Spurenelemente geschieht durch die Haut (z. B. Kosmetika), die Lunge (z. B. Rauchen), aber hauptsächlich durch die Nahrung über den Verdauungstrakt. Gleichzeitig können Spurenelemente über Schweiß, Urin, Faeces, Haare, Nägel etc. wieder ausgeschieden werden. Hierbei ist die biologische Halbwertszeit von Interesse, die Auskunft über das temporäre Verhalten im Körper gibt. Es ergeben sich drei Möglichkeiten:

- Ausscheidung geschieht schneller als Aufnahme; dies führt zu Mangelercheinungen.
- Ausscheidung und Aufnahme halten sich die Waage; Körperfunktionen sind normal.
- Ausscheidung geschieht langsamer als Aufnahme; d. h. Spurenelemente reichern sich an (event. in einzelnen Körperorganen) und führen bei längerer Exposition zur Toxizität.

Informationen über die Konzentration und die Form, in der Spurenelemente im menschlichen Körper vorliegen, ergeben Aufschluß über die Rolle, die Spurenelementmangel-, -überangebot oder -ungleichgewicht bei Krankheiten wie Artherosclerosis, Bluthochdruck, Diabetes mellitus, Krebs, Lebercirrhosis, Arthritis oder dem Alterungsprozeß spielen (D. R. Williams, B. W. Halstead 1982-83).

Da jegliche menschliche Aktivität mit der Verteilung von einstmals gebundenen Rohstoffen in die Natur zusammenhängt (Erhöhung der Entropie ΔS) und dies im Zuge der Industrialisierung weltweit gigantische Ausmaße angenommen hat, muß, besonders in dichtbesiedelten Gebieten, mit erheblichen Änderungen der Spurenelementzusammensetzung von Litho-, Hydro- und Atmosphäre gerechnet werden. Erste alarmierende Auswirkungen dieser anthropogen verursachten Belastung zeigten sich in den 60er und 70er Jahren bei den fatalen Ereignissen am Jinzu River (Itai-Itai-Disease) und um die Minamata Bay, Japan (J. Kobayashi, 1978; M. Harada 1978). Mittlerweile scheinen die Folgen von Schwermetallbelastungen im Zuge des "Sauren-Regen-Problems" auf Europa und Nordamerika übersprungen zu sein.

Dies verdeutlicht, welche Forschungs-Priorität der Überwachung der Umwelt bezüglich Spurenelementanreicherung und deren Pfaden in den Nahrungsketten zukommt. Ein erster Schritt für das systematische Verfolgen der zeitlichen Änderung von Schwermetallkonzentrationen in natürlichen Proben ist mit der Errichtung von Umweltprobenbanken in Japan, USA und Deutschland getan (Stoeppler et al. 1980, 1982, Kayser et al, 1982, Stoeppler 1984, Lewis et al, 1984, Zeisler et al, 1983). Das Institut für Angewandte Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich stellt, als Betreiber der zentralen

Einrichtung der vom BMFT und BMI geförderten Umweltprobenbank, einen großen Teil seiner analytischen Möglichkeiten, bestehend aus voltammetrischen Techniken, der Atomabsorption in verschiedenen Varianten (Flamme, Graphitrohr, Zeeman, Kaltdampf und Hydrid-AAS) und der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse, in den Dienst dieser zukunftsweisenden Aufgabe (Stoeppler et al, 1982). Die Instrumentelle Neutronen Aktivierungsanalyse als empfindliche Multielementmethode, die ohne chemische Probenvorbereitung auskommt, erweitert das bestimmbare Elementspektrum.

Die Bestimmung von Schwermetallanreicherungen in Nahrungsketten führt notwendigerweise zu ökologischen Fragestellungen, die an diesem Institut in Kooperation mit anderen Instituten interdisziplinär bearbeitet werden. So besteht seit 1977 eine enge Zusammenarbeit mit dem Delta Institut for Hydrobiological Research (DIHO), Yerseke/Niederlande, bezüglich der Schwermetallbelastung von Salzmarschgebieten der Nordsee und dem Akkumulationsverhalten von speziellen Salzmarschpflanzen (Beefink et al. 1982). Salzmarschgebiete eignen sich für Belastungsstudien besonders gut, da sie als Nahtstelle zwischen aquatischer und terrestrischer Ökosphäre, als eine Art Puffer einerseits ländlichen Abwässern, andererseits küstennaher mariner Belastung ausgesetzt sind. Der hohe Anteil zerfallender organischer Bestandteile macht Salzmarschböden reduzierend, deshalb wirken sie als Senke für Schwermetalle (Banus et al. 1975). Besonders in Gegenden hoher Industriedichte, in der Nähe von Hafenanlagen und großen Städten, ergeben sich besondere Metallanreicherungen die Einfluß auf das ökologische Gefüge (Beefink et al 1982) und die Schwermetallkonzentrationen in der an diese salzhaltigen Standorte angepaßten Flora haben. "Pflanzen sind Zwischenlager, durch die Spurenelemente von primären Quellen in andere lebende Organismen wandern" (Tiffin 1977). Die Aufnahme geschieht durch die Wurzel, während die Blätter in geringerem Maße auch über den Austausch aus der Luft oder dem Regen beteiligt sein können. Im Unterschied zu tierischen Organismen kennen Pflanzen kaum Ausscheidungen. Salzdrüsen sind nur bei einigen spezialisierten Salzmarschpflanzen (Halophyten) bekannt (Albert 1975). Eine Regulation aufgenommener Salze findet sonst nur durch das Abwerfen alter, beladener Blätter statt, oder hauptsächlich durch Verdünnung im Wachstum.

Im vereinfachten Modell heißt das:

- Bei zeitlich linearer Aufnahme von Schwermetallen durch die Wurzel wird die Konzentration im Zellverband durch den ebenfalls zeitlich linearen Aufbau von organischer Materie über die Photosynthese konstant gehalten.

Dieser idealisierte Zustand wird unter natürlichen Bedingungen auf vielfache Weise gestört. Zeitliche Fluktuationen im Licht-, Wasser-, Temperatur-, Sauerstoff- und Makronährstoffangebot (N_2 , P, Ca etc.) ebenso wie Wurzelvolumen, Schädlingsbefall oder Krankheit, können entweder die Spurenelementaufnahme oder das Wachstum beeinflussen und somit zu Ungleichgewichten führen. Verschiedene Standortabhängigkeiten sowie genetische Faktoren können zusätzliche Einflüsse auf die Spurenelementkonzentrationen in den individuellen Pflanzen ausüben. Das erklärt, warum das einfache Modell der direkten Konzentrationsbeziehung zwischen Boden und Pflanze im allgemeinen nicht anwendbar ist und nach anderen konstanten Faktoren bei der Spurenelementaufnahme von Pflanzen gesucht werden muß.

Bei der Auswahl der Spezies für die vorliegende Untersuchung konnte auf die Erfahrungen der holländischen Arbeitsgruppe am DIHO sowie auf frühere Untersuchungen am Institut für Angewandte Physikalische Chemie der KFA zurückgegriffen werden (Beeftink et al, 1978, 1982). Die Salzmarschpflanze "Aster tripolium" wurde als Gegenstand der Untersuchung gewählt, weil

- diese Spezies Schwermetalle leicht aufnimmt,
- vor einigen Jahren von Beeftink populationsbiologische Untersuchungen an dieser Art in Angriff genommen wurden und
- sie im Südwesten Hollands von der lokalen Bevölkerung gerne gegessen wird (schmeckt ungefähr wie Spinat).

Daher wurde eine Probenserie aus 1978 von je zwei, in Wurzel, Stengel, Blüten und Blätter unterteilten Exemplaren dieser Art von zwei unterschiedlich belasteten Salzmarschbereichen der Oster- und Westerschelde für die Untersuchung ausgewählt. In diesen Segmenten, wie in den dazugehörigen

Böden, wurden je 20 bis 30 Spurenelemente mit Hilfe der instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) und der Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt. Die mathematische Behandlung der Daten ergab eine weitgehende Bodenunabhängigkeit der Pflanzengehalte, häufig jedoch Abhängigkeit vom Pflanzensegment (Wurzel, Blätter, Blüten, Stengel) und vielfach konstante Verhältnisse der Elemente untereinander.

1.1 Aufgabenstellung

Es sollte zunächst ein Gammameßplatz zum empfindlichen Nachweis von Spurenelementen in biologischen Proben errichtet und getestet werden. Da das Institut Betreiber der zentralen Einrichtung des vom BMFT geförderten Pilotumweltprobenbank-Projektes ist, wurde zur Charakterisierung der eingelagerten Proben und zum Methodenvergleich mit den bereits bestehenden Verfahren eine Multielementmethode hoher Empfindlichkeit und Genauigkeit benötigt. Neben der ICP-ES und neuerdings PIXE, bietet sich für diese Aufgabe die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) an, zumal in Jülich zwei Mittelfluß-Forschungsreaktoren zur thermischen Anregung zur Verfügung standen. Sodann sollte mit Hilfe dieser Methode in einer chemisch-analytischen Modellstudie das vom Standort abhängige Spurenelementaufnahmeverhalten der Strandaster (*Aster tripolium*) aus zwei unterschiedlich stark schwermetallbelasteten Salzmarschbereichen des Scheldeästuars untersucht werden. Möglicherweise könnten Hinweise für die Früherkennung von Schwermetallschädigungen oder in einer Art "fingerprint" der Belastungsgrad eines Biotops zutage treten. Da die Gehaltsbestimmung in Gesamtboden und Gesamtpflanze wegen manigfacher Schwankungen der äußeren Gegebenheiten nur in begrenztem Umfang zu allgemeinen Aussagen führt, sollten die Pflanzen in einzelne Pflanzenorgane, wie Wurzel, Blüten und Blätter aufgeteilt, und getrennt untersucht werden. Ebenso sollten Spurenelementbestimmungen an verschiedenen Proteinfractionen dieser Pflanzensegmente durchgeführt und die möglicherweise durch Spurenelemente beeinflusste Aminosäurezusammensetzung verfolgt werden. Hierfür sollte neben der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) für die Bestimmung von As, Cu, Cd, Hg und Pb die Gelfiltration, die Dünnschicht- und die Gaschromatographie verwendet werden.

1.2 Prinzip der Neutronenaktivierungsanalyse

Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) beruht auf der Anregung stabiler Atomkerne durch meist thermische Neutronen im Reaktor und deren anschließenden radioaktiven Zerfall.

Die Nettobildungsrate (Bruttobildungsrate minus Zerfallsrate) des Nuklids B nach Bestrahlungsende berechnet sich nach:

$$N_B(t) = \frac{\sigma \times \Phi \times N_A}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (1)$$

Die Aktivität des Nuklids B ist durch seine Zerfallsrate gegeben:

$$A = \frac{dN_B(t)}{dt} = \lambda N_B(t) \quad (2)$$

Die spezifische Aktivität A_s (Aktivität pro Gramm Substanz) wird durch die Aktivierungsgleichung berechnet:

$$A_s = 1.63 \times 10^{13} \frac{\sigma \times \Phi \times H}{M} (1 - e^{-\lambda t}) \frac{\text{Ci}}{\text{g}} \quad (3)$$

wobei

σ = Wirkungsquerschnitt (1 barn = 10^{-24} cm^2)

Φ = Neutronenflußdichte [$\text{N} \times \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$]

N_A = Zahl der Atome des Nuklids A

N_B = Zahl der aktivierten Atome des Nuklids A

λ = Zerfallskonstante $\frac{\ln 2}{T_{1/2}}$

H = natürliche Häufigkeit des Nuklids A in dem betreffenden Element

M = Atomgewicht des betreffenden Elements

Beim radioaktiven Zerfall wird meist auch Gammastrahlung charakteristischer Energie emittiert, die mit Hilfe von Halbleiter- oder Szintillationsdetektoren energiedispersiv registriert und im Vielkanalanalysator über die Zeit aufsummiert wird. Mit radioaktiven Eichstandards kann das Detektorsystem kalibriert werden, so daß sich jede Linie des Energiespektrums ihrem entsprechenden Nuklid zuordnen läßt. Die Peakflächen sind der Anzahl der zerfallenden Kerne proportional und bei vorausgesetzter konstanter natürlicher Häufigkeit der Nuklide läßt sich die Elementzusammensetzung einer unbekannten Probe durch einfachen Vergleich der Peakfläche mit einem, unter den gleichen Bedingungen bestrahlten und gemessenen Standard bekannten Gehaltes bestimmen.

Die Vorteile der NAA gegenüber anderen Analysemethoden sind:

- Hohe Empfindlichkeit für eine Reihe von Elementen (abhängig vom Wirkungsquerschnitt und der Häufigkeit des Nuklids, in einigen Fällen von der Halbwertszeit der aktivierten Produkte),
- gleichzeitige Bestimmung von bis zu 35 Elementen pro Probe und Bestrahlung,
- hohe Zuverlässigkeit (bei Einhaltung aller notwendigen Bedingungen für die Vergleichbarkeit von Probe und Standard),
- geringe Kontaminationsgefahr bei der rein instrumentellen NAA durch zerstörungsfreies Arbeiten,
- weitgehende Unabhängigkeit von Matrixeffekten, da diese nukleare Methode ausschließlich Kerneigenschaften ausnützt, der Bindungszustand der Elemente somit keinen Einfluß auf das Meßergebnis hat (De Soete, Gijbels, Hoste 1972, V. P. Guinn 1980, Dybczynski 1980, H.J.M. Bowen 1981).

Als Nachteile werden die Abhängigkeit von Bestrahlungseinrichtungen wie Forschungsreaktoren und das schwierige Handhaben von flüssigen Proben gesehen (Hydrolyse im Reaktor). Gegenüber der Atomabsorption (AAS) kommt die INAA ohne chemische Probenvorbereitung und somit geringeres Kontaminationsrisiko aus. Die weitestgehende Matrixunabhängigkeit macht die INAA zu einem universell anwendbaren Feststoffanalyseverfahren.

1.3 Erhöhung der Empfindlichkeit der INAA durch Abschirmung und Antikoinzidenzmeßmethode

Wie bei allen spektroskopischen Methoden ist die Empfindlichkeit, bzw. Nachweisgrenze auch bei der Gammaspektroskopie direkt abhängig vom jeweiligen Untergrund. Hier besteht dieser aus zwei Komponenten: Einem "zufälligen" Anteil aus der natürlichen Radioaktivität der Umgebung des Zählers, der kosmischen Strahlung etc. und einem "inneren" Anteil, verursacht durch Comptonstreuung von Quellstrahlung. Beim Auftreten eines Gammaquants der Energie E auf ein Elektron wird es beim Comptonprozeß unter einem Winkel θ gestreut und besitzt anschließend noch die Energie

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{mc^2} (1 - \cos \theta)} \quad (4)$$

wobei mc^2 die Ruhemasse des Elektrons ($= 0.511 \text{ MeV}$) darstellt.

Bei sehr kleinen Streuwinkeln θ wird die Gammaenergie kaum verändert, da der Faktor $(1 - \cos \theta)$ ungefähr Null und der Nenner von Gleichung (4) fast 1 wird. Der größte Energieverlust tritt bei Streuwinkeln von 180° auf, und ist außerdem abhängig von der ursprünglichen Gammaenergie. Das Comptongestreute Photon kann entweder den Kristall ohne weitere Wechselwirkung verlassen, oder es kann seine Restenergie durch weitere Streuprozesse soweit verlieren, bis es durch einen photoelektrischen Effekt eingefangen wird. Deshalb ist die theoretische Pulshöhenverteilung der Photonen im mittleren Energiebereich aus zwei Komponenten zusammengesetzt: Einem Photopeak der vollen Photonenenergie und einem Comptonplateau das der Energieverteilung der Comptongestreuten Elektronen entspricht (B. Williams 1977).

Die natürliche Radioaktivität aus der Umgebung, dem Detektormaterial, der Ummantelung, dem Kryostaten, den Photomultipliern etc. besteht aus Gliedern der natürlichen Zerfallsreihen und aus ^{40}K . Kosmische Strahlung macht sich als Bremsstrahlung, hochenergetische Elektronen, Anihilationsstrahlung

(0.511 MeV) und myonische Gammastrahlung bemerkbar. Zur Reduzierung der natürlichen Radioaktivität aus der Umgebung des Zählers entfernt man alles nicht direkt zum Detektor gehörende Material aus dessen Nähe. Zur Unterdrückung des kosmischen Anteils setzt man ihn in eine Abschirmung möglichst großer Innenmaße (Reduzierung von Bremsstrahlung) aus einem Material möglichst hoher Kernladungszahl. Am besten ist hierfür altes, gereinigtes Blei geeignet, in dem das radiogene ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22.3 \text{ a}$) nach mindestens 10 Halbwertszeiten auf < 1 Promille abgeklungen ist. Jüngeres Pb zeigt einen hohen Bremsstrahlungsanteil, der durch den Zerfall dieses Nuklids zustande kommt. Zur Reduzierung der beiden Untergrundkomponenten und somit zur Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit empfiehlt sich ein zweistufiges Konzept:

- Zur Reduzierung des Comptonuntergrundes umgibt man den zentralen Detektor in möglichst abgeschlossener Geometrie mit mehreren NaJ-Detektoren (um die im Ge(Li)-Detektor gestreuten Gammaquanten zu registrieren). Über eine Antikoinzidenzelektronik werden diese gestreuten Ereignisse vor dem Eintreffen im Vielkanalanalysator eliminiert.

- Zur effektiven Abschirmung von Gammaquanten, die aus der Umgebung, und nicht aus der zu untersuchenden Probe stammen, wird das gesamte Detektorsystem mit einem Pb- und Fe-Mantel umgeben, der in der Lage ist, die Intensität dieser Komponente um mehrere Größenordnungen zu schwächen. Hierbei ist darauf zu achten, daß sich innerhalb der Abschirmung möglichst wenig nicht direkt zum Zähler gehörendes Material befindet (Dewar, Aufhängung etc.). Dieses Fremdmaterial verursacht durch Eigenaktivität, Rückstreuung, Bremsstrahlung usw., eine Erhöhung des Untergrundes.

2. Experimentelles

Im Februar 1980 wurden die Detektoren, die Elektronik und das Abschirmmaterial bei verschiedenen Firmen bestellt. Leider konnte die Anlage wegen Liefer- und Verarbeitungsschwierigkeiten der beauftragten Firmen erst im November 1980 in Betrieb genommen werden.

2.1 Die Fe/Pb-Abschirmung

Zur Abschirmung von empfindlichen Gammameßplätzen gegenüber natürlicher Umgebungsstrahlung eignet sich am besten Blei, das von Töchtern der natürlichen Zerfallsreihen wie ^{212}Pb , ^{214}Bi , ^{228}Ac etc. befreit ist. Da der Absorptionskoeffizient von monoenergetischer Gammastrahlung proportional zur Dichte ist, läßt sich leicht erkennen, daß das schwerste Metall, Blei, beste Schwächungsfaktoren erreicht, wobei beachtet werden muß, daß das Absorptionsgesetz als echtes Exponentialgesetz nie den Wert Null erreicht, Gammastrahlung also nie vollständig abgeschirmt werden kann. Da dieses besonders gereinigte Material für unsere Abmessungen zu teuer war, wurde die zweitbeste Möglichkeit gewählt: eine kombinierte Abschirmung aus altem Eisen, umgeben von handelsüblichen Bleisteinen. Der Massenabsorptionskoeffizient von Fe ist um 13,5 % niedriger als der von Pb, deshalb muß für gleiche Reduktion der Untergrundstrahlung entsprechend dickeres Fe gewählt werden. Bei der Verhüttung von Fe werden i. A. geringe Mengen aktives ^{60}Co (zur Kontrolle des Wandabtrages der Verhüttungsöfen) zugesetzt. Aus diesem Grund muß darauf geachtet werden, daß dieses Material vor mindestens 10 Halbwertszeiten dieses Nuklids ($\text{HWZ } ^{60}\text{Co} = 5,27 \text{ a}$) verarbeitet worden ist.

Bei einer Hamburger Altmetallhandlung konnte eine Panzerstahlplatte in den Abmessungen 1,650 x 640 x 150 mm bezogen werden. Es handelt sich um Material aus dem ehemaligen Küstenpanzerschiff "Hertog Hendrik" (Baujahr 1902), das im Jahre 1973 verschrottet worden ist. Der Stahl wies ca. 3,5 % Ni und ca. 1,7 % Cr auf, war oberflächengehärtet und, nach Überprüfung eines ca. 20 kg schweren Probestückes durch Herrn Dr. Rose, Abteilung Sicherheit und Strahlenschutz der KFA, im Bodycounter, im Rahmen

der Nachweismöglichkeiten "frei von natürlicher und künstlicher Radioaktivität". Die Stahlplatte wurde in neun Stücke gebrannt, und vor der weiteren Verarbeitung ausgeglüht. Aus diesen Segmenten wurde eine Box mit den Innenmaßen 90 x 90 x 62 cm zusammengesetzt die auf einem Stahltisch ruht, der wiederum, zur besseren Verteilung der Last von ca. 8 Tonnen, mitten auf einer Bodenplatte von 6 m² steht. Zum Beladen der Box wurde die Deckplatte in zwei seitlich wegrollbare Hälften aufgeteilt (siehe Abbildung 2). Das Eisen ist außen von 5 cm dicken Pb-Ziegeln umgeben und innen mit 2 mm Kupfer-Blech und selbstklebender Klarsichtfolie ausgekleidet. Unter dem Tisch steht ein 50 l Dewargefäß für die N₂-Kühlung des zentralen Ge(Li)-Detektors, der über einen Kühlfinger durch eine zentrale Bohrung in der Bodenplatte ins Innere der Box ragt. Durch diese Anordnung wird eine Erhöhung des Untergrunds durch radioaktive Verunreinigungen im Kühlsystem vermieden, und die Zählraten im Energiebereich 80 - 1800 KeV etwa um den Faktor 50 geschwächt.

Die theoretische, aufgrund der Halbwertsdicken errechnete Abschwächung von etwa 2000, kann nur erreicht werden, wenn das Material aus Detektorgehäuse, Vorverstärker, Molekularsieb etc. peinlichst genau von natürlichen Radionukliden wie ⁴⁰K und Zerfallsprodukten der Zerfallsreihen gereinigt worden ist. Durch derartige Anstrengungen erreichte N.A. Wogman und Mitarbeiter (IAEA-SM-252/25, Berlin 1981) Untergrundzählraten von 0,00048 bei 1,0 MeV und 0,0045 Impulse pro Minute bei 0,5 MeV.

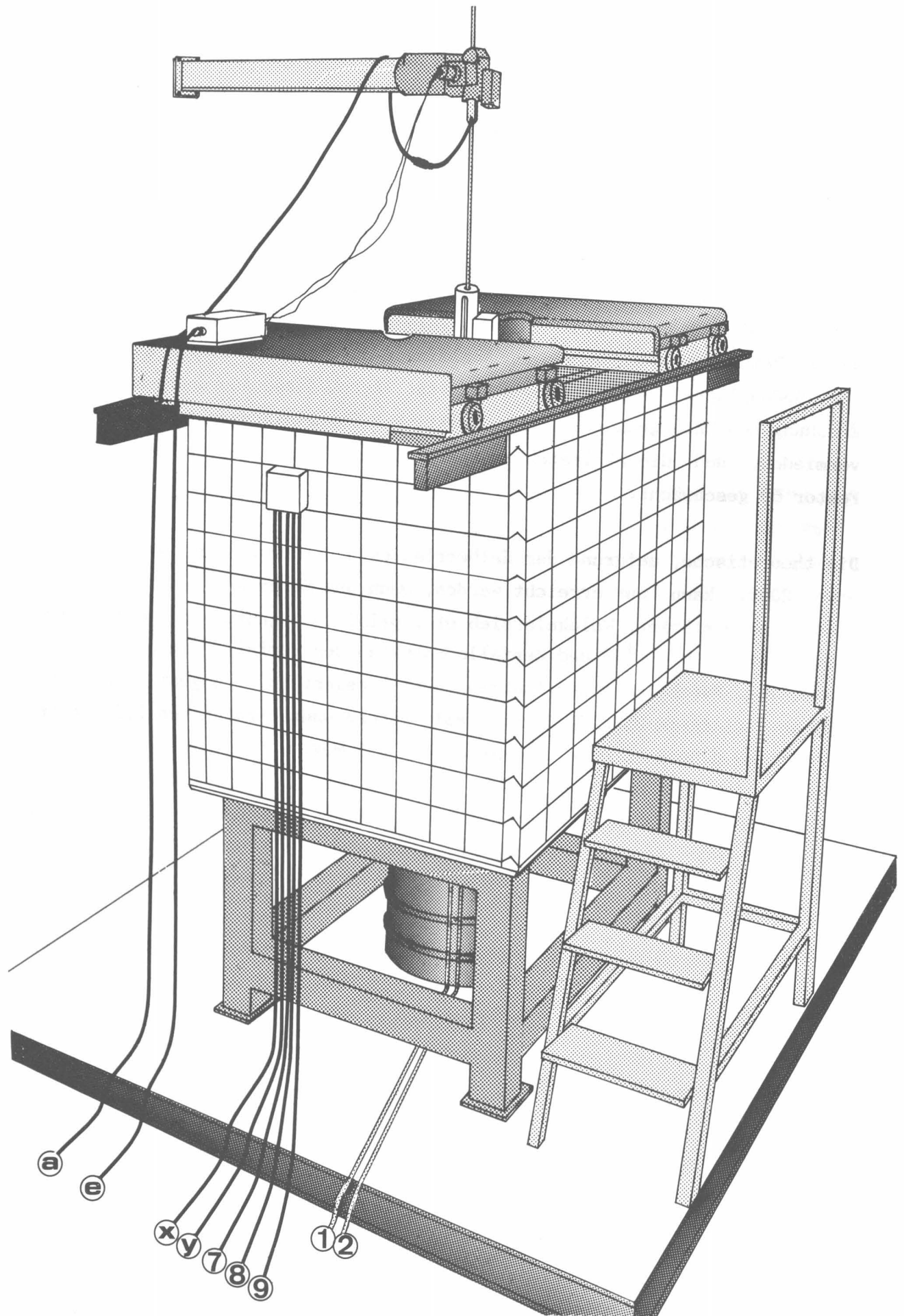


Abb. 2: Die Fe/Pb-Abschirmung.

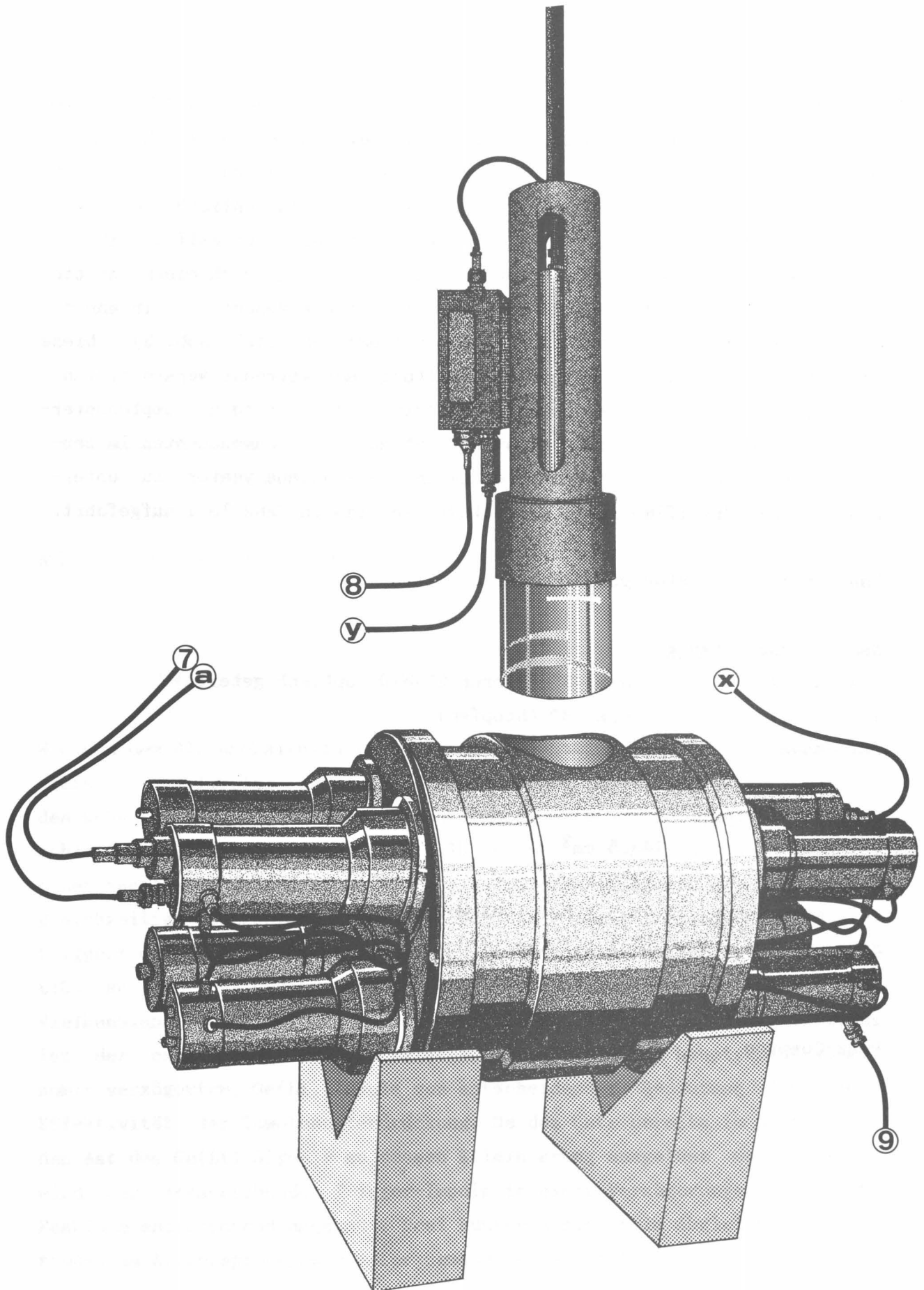


Abb. 3: Das Anticomptonshield (NaJ(Tl)).

2.2 Detektorsystem

Das Detektorsystem folgt einem Vorschlag von J.A. Cooper und R.W. Perkins (1972) bestehend aus einem zentralen Ge(Li)-Detektor und drei ihn umgebenden NaJ(Tl)-Detektoren. In dieser Anordnung ist der Halbleiterdetektor von unten her fest in die Abschirmung eingebaut. Ein optisch geteilter NaJ-Zylinder mit einer zentralen Bohrung wird etwa zur Hälfte über den Ge(Li)-Detektor gesetzt und von oben wird die Bohrung durch einen dritten 3" x 3" NaJ-Zylinder verschlossen. Somit ist der Meßdetektor in nahezu 4 π -Geometrie von Scintillationsdetektoren umgeben (siehe Abb. 3). Diese Anordnung ist bei Antikoinzidenzschaltung der getrennt verarbeiteten Impulse in der Lage, einen erheblichen Anteil des störenden Comptonuntergrundes, verursacht durch elastische Streuung von Gammaquanten im zentralen Detektor, vor der Registrierung im Vielkanalanalysator zu unterdrücken. Die Spezifikationen der Detektoren sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Detektorspezifikationen

NaJ(Tl)-Abschirmung:

2 Kristalle	9" dia. 5" (Bicron 9HSW10, optisch geteilt)
1 Kristall	3" dia. 3" (Stopfen)
Auflösung	8.5 % für ^{137}Cs

Ge(Li)-Detektor:

Volumen	143.5 cm ³
Auflösung	2.0 keV
rel. Efficiency	25.5 % bei 1.33 MeV (^{60}Co)
Peak/Compton	67.1 : 1 für ^{137}Cs

Comptonunterdrückungsfaktor (gemessen):

Peak/Compton	400 : 1
--------------	---------

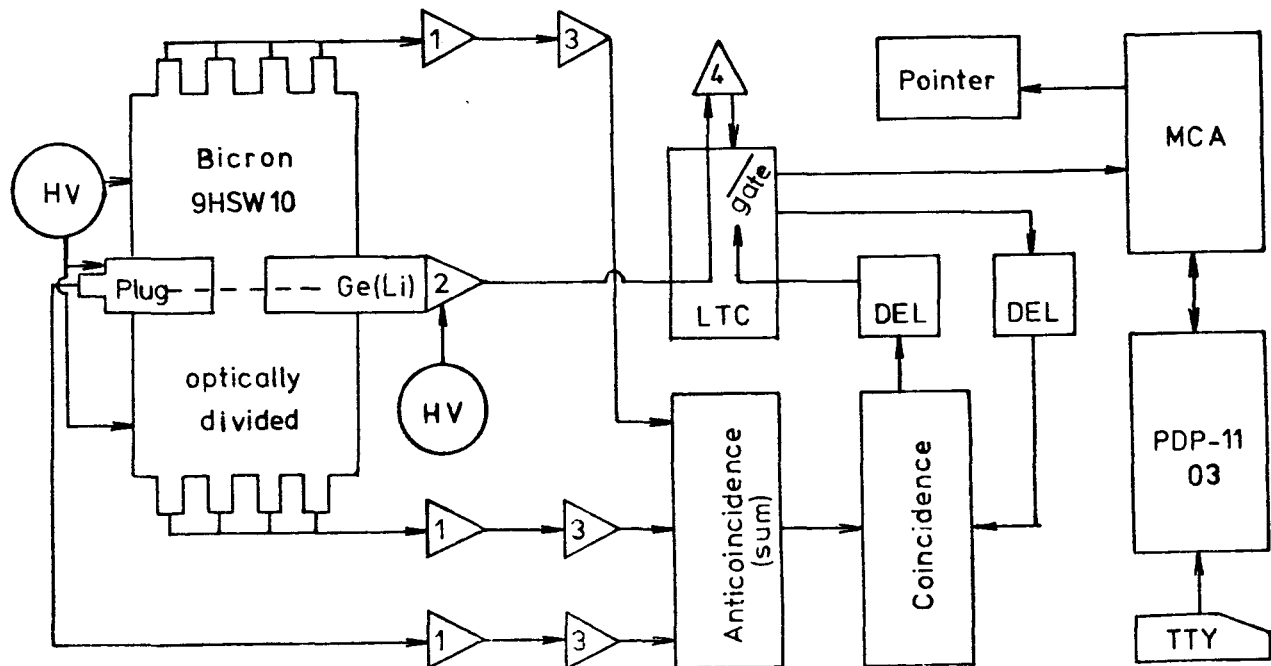


Abb. 4: Blockschaltbild des Anticomptonspektrometers

2.3 Elektronik

Wie man dem Blockschaltbild (Abb. 4) entnehmen kann, werden die hauptverstärkten NaJ-Impulse in einer Koinzidenzstufe (Anti) gebündelt, und mit den schnellen, über Live-Time-Corrector/Pile up Rejector und Delay geschleiften Ge(Li)-Impulsen innerhalb eines Zeitfensters von 3 μ sec in einer zweiten Koinzidenzstufe (Coin.) auf Gleichzeitigkeit überprüft. Wenn gleichzeitige Ereignisse im NaJ- und Ge(Li)-Zweig registriert werden, triggert das logische Outputsignal der zweiten Koinzidenzstufe das Gate im LTC, so daß das hauptverstärkte Ge(Li)-Signal in diesem Fall nicht zum Vielkanalanalysator weitergeleitet wird. Bei diesen schnellen Ereignissen ist der exakte Zeitabgleich zwischen Gate-Impuls und hauptverstärktem, somit verzögertem, Ge(Li)-Impuls von entscheidender Bedeutung für die Effektivität der Comptonunterdrückung. Da das Gate bereits im aufsteigenden Ast des Ge(Li)-Signals zu dessen Eliminierung ausgelöst werden muß, wird der entsprechende Trigger-Impuls in einer Verzögerungseinheit der Peakform entsprechend angepaßt. Drei Punkte müssen beim Abgleich der Elektronik am Anticomptonspektrometer besonders beachtet werden:

- Gleiche Peakhöhe und -länge der unabhängigen NaJ-Signale, um einen relativ kurzen summierten Impuls zu erhalten.
- Verzögerung der schnellen Ge(Li)-Impulse für optimale Koinzidenz mit den summierten NaJ-Ereignissen, beides sind logische Impulse, und
- das logische Outputsignal der zweiten Koinzidenzstufe muß das Gate erreichen bevor die maximale Amplitude des Ge(Li)-Impulses erreicht ist.

Nur so werden die Comptongestreuten Gammaquanten optimal unterdrückt, bei gleichzeitig minimaler Unterdrückung von Photopeakereignissen (zufällige Koinzidenzen). (J. Opdebeeck, A. Isebaert, J. Hoste: 1983)

Die für diese Anordnung verwendeten Instrumente sind:

HV:	High Voltage Power Supply, Modell 3002
1:	Scintillation Detector Preamplifier, Modell 2005
2:	FET Preamplifier, Model 2001
3:	Amplifier/Timing Single Channel Analyzer (TSCA), Modell 2015 A
4:	Spectroscopy Amplifier, Modell 2010
LTC:	Live Time Corrector/Pile up Rejector, Modell 1468 A
DEL:	Logic Shaper and Delay, Modell 2055
Anti/Koin.:	Fast/Slow Coincidence, Modell 2144 A
MCA:	Multi Channel Analyzer, Series 80

Alle Instrumente wurden von Canberra Electronics bezogen. Zusätzlich wurde ein Zweikanalspeicheroszilloskop (Digital Storage Oscilloscop) der Firma Tektronix, Modell 468, in Verbindung mit einer Kamera, Modell C-5C und entsprechende Polaroidfilme (665) benützt.

In einem späteren Stadium der Arbeit wurde die relativ komplizierte Canberra Elektronik durch einen Anticomptonanalyzer-NC26R der Firma Harshaw ausgetauscht, der alle Funktionen zur vollen Zufriedenheit übernahm.

2.4 Auswertung der Spektren

Die Auswertung der im Vielkanalanalysator registrierten Spektren erfolgt durch:

- Abspeichern unter Angabe geeigneter Eichparameter auf eine Speicherplatte,
- Ausdruck der Spektren unter Angabe der Energielage, Halbwertsbreite und Nettopeakfläche im Verbund mit Multiplettanalyse, und
- Peakflächenvergleich mit Halbwertszeitkorrektur zwischen unbekannter Probe und Standard bekannten Gehaltes.

Das Auswertesystem für die komplexen Gammaskpektren besteht aus einem Digital Minicomputer PDP11/03 mit 64 K Speicherkapazität, zwei Diskettenlaufwerken RX-01 für single density Disketten, einem RL-01 Plattenlaufwerk und einer Teletype von dce, Modell 43. Die Arbeitsplatte RL-01 wird von Zeit zu Zeit durch Ablegen der Spektren auf Disketten geräumt. Die Software für die Verarbeitung der Spektren wurde komplett von Canberra Electronics bezogen, läuft auf RT-11 im single Job-Monitor, zunächst im System V03 das Class Programm, später wurde auf V04 umgestellt und das Spektran F Paket V2.D1 übernommen. Außerdem wurde für die Errechnung der Relativgehalte ein modifiziertes Programm "Relkon" zum Peakflächenvergleich Probe-Standard benutzt, das mir freundlicherweise von Herrn Dr. Riotte (Gesellschaft für Reaktorsicherheit, GRS Köln) zur Verfügung gestellt wurde.

2.5 Experimentelle Tests, Erfahrungen und Methodik zur INAA

Bei Beginn der Arbeit am Anticomptonspektrometer wurde eine Entscheidung zugunsten der Standardvergleichsmethode getroffen. Die Komparatormethode unter Einbeziehung eines Flußmonitors, und Berechnung der Elementgehalte über Wirkungsquerschnitt und Neutronenfluß, ebenfalls seit langem in der Literatur diskutiert (DeCorte et al, 1969, Girardi et al, 1965, v.d. Linden et al, 1974), wurde wegen möglicher Flußdichteschwankungen, Unsicherheiten in der Kenntnis von verschiedenen physikalischen Parametern und hohem mathematischen Aufwand als mit zu großen Fehlerquellen behaftet angesehen (v.d. Linden et al, 1973). Auch die Vergleichsmethode birgt viele Fehlerquellen, die experimentell zu eliminieren die folgenden Arbeiten galten:

2.5.1.1 Behandlung der Proben vor der Bestrahlung

Prinzipiell eignen sich für die NAA vorwiegend trockene Proben. In Lösungen oder bei Proben mit Wasseranteil ergeben sich wegen der Radiolyse bei höheren Neutronendosen im Reaktor besondere Schwierigkeiten, die aber auch mit entsprechendem Aufwand beseitigt werden können (z. B. Küppers und Erdtmann 1981). Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten biologischen Proben wurden zunächst gefriergetrocknet, anschließend gemahlen und homogenisiert. Hierbei ergeben sich die größten Kontaminationsprobleme bei der Probenvorbereitung zu INAA. Am besten eignen sich für diesen Arbeitsgang Teflonmühlen, da dieses Material sehr rein ist, und eventueller Abrieb zur Spurenelementkontamination in den Proben kaum beitragen kann (Langland et al 1983). Zirkonoxid- und Achatmühlen führen durch mineralischen Abrieb zu einer Verfälschung zumindest einiger Spurenelementgehalte in biologischen Proben.

2.5.1.1 Vorbereitung der Suprasilampullen

Aliquots der homogenisierten Proben wurden gasdicht in hochreine Quarzampullen eingeschweißt, um Verluste durch gasförmiges Entweichen leichtflüchtiger Elemente (Hg, As, Se etc.) im Reaktor zu vermeiden. Quarz wird als Verpackungsmaterial bevorzugt, da die ^{31}Si -Aktivität, die bei der

Bestrahlung mit thermischen Neutronen entsteht, eine relativ kurze Halbwertszeit hat (2,6 h), das Material gute mechanische Stabilität aufweist und in hochreiner Form als Suprasil in Rohren erhältlich ist.

Die Rohre (6,0 mm Außendurchmesser, 0,5 mm Wanddicke) wurden in etwa 7 cm lange Stücke geschnitten und einseitig abgeschmolzen. Alle Schweißarbeiten wurden mit einem für diesen Zweck installierten Quarzbrenner mit Knallgasflamme und fein gebündelter Quarzspitze ausgeführt. Bei Brennern mit Metallspitze besteht die Gefahr der Kontamination der Ampullen durch Einschmelzen von Metallabrieb. Diese offenen Ampullen wurden mehrere Stunden oder über Nacht in durch Destillation nachgereinigter HNO₃ Suprapur (Merck) gekocht, danach mit hochreinem Wasser aus einem Millipore-Milli-Q-System gespült, getrocknet und im Exsikkator über konzentrierter H₂SO₄ bis zur Verwendung gelagert. In Tabelle 2 sind einige Suprasilblankwerte im Vergleich mit denen von Lieser et al. (1976) aufgetragen. Eine ausführliche Besprechung des Blankwertproblems bei der INAA findet sich bei Cornelis et al. (1982).

Tabelle 2: Metallgehalte in Suprasil-Quarzglas (ng/g)

Element	gefundene Mittelwerte aus 4 Proben	Lieser et al (1976)
Ag	0,22 ± 0,26	—
Co	2,37 ± 0,42	0,8
Cr	26,5 ± 6,7	40,0
Na	36,88 ± 11,26	600,0
Sb	0,175 ± 0,098	0,18
Sc	0,022 ± 0,006	0,3
U	4,67 ± 1,34	< 0,3

2.5.1.2 Einwiegen der Proben

Die getrockneten, homogenisierten Proben wurden mit einer mechanischen Bosch S-2000 Waage (Reproduzierbarkeit $\pm 0,005$ mg) unter einer ständig laufenden Laminarstrom-Arbeitsbank (gemäß VDI-Klasse 3, Hersteller K. Bleyemehl, Reinraumtechnik Jülich) eingewogen.

Als allgemeine Regel für die Probenmenge gilt:

- Je kürzer die beabsichtigte Bestrahlung (zur Bestimmung von kurzlebigen Nukliden), desto geringer sollte die Einwaage sein, da sonst leicht aktivierbare Matrixaktivitäten wie ^{24}Na , ^{82}Br etc. die kurzlebigen Nuklide überschatten.

Eine natürliche Grenze setzt hierbei die Homogenität des Materials. Daten die von 10 mg Aliquots gewonnen werden zeigen im allgemeinen eine größere Schwankungsbreite (Standardabweichung) als solche von 100 mg Aliquots. In diesem Bereich bewegten sich die Einwaagen bei dieser Arbeit. Nähere Angaben finden sich in Abschnitt 2.5.5.

Die staubförmigen Proben wurden nach der Einwaage in die Quarzampullen mit kleinen Stopfen aus hochreiner Quarzwolle am Boden festgedrückt, um das Zerstäuben in den Ampullen zu verhindern und bei der Messung für gleichbleibende Geometrie zu sorgen. Selbst bei sehr gut getrockneten Proben aus biologischem Material läßt sich jedoch hierdurch, besonders bei langen Bestrahlungen, eine Volumenvergrößerung (Aufschäumen durch Radiolyse) der Probe in der geschlossenen Ampulle nicht immer vermeiden.

2.5.1.3 Abschmelzen der Ampullen

Sofort nach Abschluß der Einwaageserie von 5 bis 8 Proben wurde an das offene Ende der Ampullen eine Verlängerung angeschweißt, danach wurde das Probenende in flüssigem N_2 eingefroren (erst nach dem Anschweißen, um ein Ausfrieren von kondensiertem H_2O aus der Knallgasflamme in die Proben zu vermeiden), und anschließend zu 4 - 5 cm langen Quarzampullen abgeschmolzen.

Zur Identifikation nach der Bestrahlung wurden sie anschließend gewogen, abgemessen und nach Form, Farbe und eventuellen Besonderheiten kurz beschrieben. Zusammen mit den entsprechenden Standards wurden sie hierauf in kleine Plastiktütchen verpackt und der Reaktorbetriebsgruppe zur Bestrahlung übergeben.

2.5.2 Bestrahlungseinrichtung

Der Jülicher Forschungsreaktor FRJ-1 (Merlin, für: Medium Energy Research Light Water Industrial Nuclear Reactor) ist ein Leichtwasser-Schwimmbadreaktor, der seit 1962 mit drei kurzen Unterbrechungen (1967, 1971, 1981) wegen Umbauarbeiten, nahezu störungsfrei in Betrieb war und bei 10 MW Leistung thermischer Neutronenflußdichten bis $1,8 \times 10^{14} \text{ N cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ für physikalische, chemische und biologische Untersuchungen produziert.

Von der Brücke über dem Pool ragen neben den Ag-Cd-In-Steuerstäben 12 Beladungsrohre in das 9 m darunter liegende Core. Von oben werden in Aluminiumkapseln eingeschweißte Bestrahlungsproben über eine Absenkvorrichtung in die vorgesehene Coreposition gebracht. Vor dem Auftauchen werden sie nach der Aktivierung in Stahlbomben verpackt und mit Hilfe eines Krans in die zum Öffnen vorgesehenen Bleizellen transportiert. Hier wird der Stahlbehälter geöffnet, die Probe dekontaminiert und für den Transport in verschieden dimensionierte Bleibehälter umgepackt.

Am Rande des Cores befindet sich die Bestrahlungsposition (ca. $3 \times 10^{13} \text{ N cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) für die mit CO₂ betriebene pneumatische Rohrpostanlage. Über eine Verteilerstation werden die Proben von einem Labor in unmittelbarer Nähe der Reaktorhalle für Sekunden bis Minuten in Bestrahlungsposition gebracht, und innerhalb 10 - 15 sec in die Bleizelle im Labor zurückgeschossen. Hier wird die Schleuse zur Rohrpost geöffnet, die PVC-Kapsel zum Öffnen in eine Vorrichtung gespannt, und der Inhalt mittels eines beweglichen Schlittens zum Tor der Bleizelle gefahren. Bei einiger Übung im Umgang mit den Manipulatoren ist es dadurch möglich, die Probe innerhalb von 1 - 2 Minuten nach Bestrahlungsende auf den Ge(Li)-Detektor im Nachbarraum zu setzen und so Nuklide mit Halbwertszeiten von wenigen Minuten (²⁸Al, ⁵²V, ⁶⁶Cu etc.) zu messen. Für die Bestimmung von Al,

V, Ti und teilweise Cu in den Probenbankmaterialien und den Salzmarschpflanzen wurde dieses Verfahren erfolgreich angewandt und gegen Standardreferenzmaterialien getestet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 26 - 29 und 32 - 42 im Anhang und in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Überprüfung der Kurzzeitaktivierung mit Hilfe des Standardmaterials NBS-SRM 1632A (Coal)

Element	Sollwert	gefunden
Ti (ppm)	1750,0	1892,2 \pm 455,0
V (ppm)	44,3 \pm 3,0	43,56 \pm 7,1
Al (%)	3,07	3,12 \pm 0,42

2.5.3 Herstellung der Multielementstandards

Erheblichen Aufwand erforderte die Herstellung von Multielementstandards. Sie mußten so dimensioniert werden, daß keine störenden Überlagerungen von Linien unterschiedlicher Nuklide wie ^{75}Se - ^{203}Hg , ^{65}Zn - ^{46}Sc , ^{134}Cs - ^{124}Sb , ^{152}Eu - ^{198}Au usw. auftraten und die Elementgehalte gut reproduziert werden konnten. In der Literatur finden sich nur selten Hinweise über Zusammensetzung, Konzentration und Reproduzierbarkeit von Multielementstandards für die INAA von biologischen Proben (für Wasser siehe: Neitzert, Lieser 1979). Da es zur Aufgabe gehörte, so viele Elemente wie möglich in dem vorgegebenen Probenmaterial instrumentell zu bestimmen, sollten zur Optimierung der Meßzeiten Standards entwickelt werden, die möglichst viele Elemente enthalten, die zum Zeitpunkt der Messung den Proben vergleichbare Aktivitäten aufwiesen.

2.5.3.1 Herstellung von Standards aus Stammlösungen

Zunächst wurden hochreine Chemikalien (z. B. Suprapur, Merck oder 3 x 9 bzw. 4 x 9, Ventron) in Mengen von 1 - 3 g in 10 ml Bechergläsern eingewogen und mit entsprechend reinen Säuren unter vorsichtigem Erhitzen in Lösung gebracht, quantitativ in 100 ml bzw. 250 ml Meßkolben überspült

und mit tridestilliertem H_2O aufgefüllt. Mit salpetersaurem Wasser längere Zeit (4 - 8 Wochen) gereinigte PVC-Weithalsflaschen wurden mit einigen ml dieser Lösungen vorgespült, dann diese darin im Dunkeln gelagert. Bezeichnungen der Flaschen wurden nur am Rand der Deckel angebracht, da Filzschreiber möglicherweise durch Diffusion durch die Gefäßwände zur Kontamination ($Hg!$) der Lösungen beitragen können. Von diesen konzentrierten Lösungen wurden bei Bedarf mit Hilfe von Eppendorfpipetten kleine Mengen entnommen und in bis zum Gebrauch ständig mit salpetersaurem Wasser gefüllten 100 ml Meßkolben weiter verdünnt. Von diesen Arbeitslösungen wurden nun mit Eppendorfpipetten 10 bis 20 μl in Suprasilampullen (vorbehandelt wie oben beschrieben) einpipettiert, möglichst ohne die Gefäßinnenwand zu benetzen, und unter einer IR-Lampe langsam getrocknet. Auch diese Ampullen wurden unter N_2 -Kühlung abgeschmolzen.

2.5.3.2 Herstellung der Arbeitsstandards

Mit der oben beschriebenen Technik war die Elementzusammensetzung und deren ungefähre Dimensionierung in drei Kombinationen von synthetischen Standards zur Abdeckung aller in diesen Proben instrumentell nachweisbaren Elementen möglich. Noch war allerdings die Reproduzierbarkeit und somit die Richtigkeit der Analyse, getestet an verschiedenen Standardreferenzmaterialien, unbefriedigend.

Unter Verwendung von Fixanal- und Titrisol-Lösungen von Merck und etlichen 'Standardlösungen für die AAS' von Ventron wurden nun Standards hergestellt, die anschließend im Vergleich zu Standardreferenzmaterialien wie Soil-5 (IAEA) und tomato leaves (SRM 1573) auf Homogenität (Standardabweichung) und Absolutgehalt überprüft wurden.

In einem gereinigten 100 ml Meßkolben wurden alle Ausgangslösungen in den erforderlichen Mengen einpipettiert und bis zum Eichstrich mit hochreinem Wasser aufgefüllt. Aus diesem Gefäß wurden nun jeweils 10 μl (Eppendorfpipette) in je 20 Suprasilampullen einpipettiert, unter der IR-Lampe vorsichtig getrocknet und in N_2 -gefrorenem Zustand zugeschweißt. Aus Tabelle 4 sind die Elementzusammenstellung, die vorgelegten Konzentrationen und die Nukliddaten ersichtlich.

Tabelle 4: Zusammenstellung der Elemente mit Angabe der Radionukliddaten in den Multielementstandards 1-4.

Standard 1

Element	Vorlage (µg)	Nuklid	HWZ	ausgewertete γ -Energie (kev)
Cu	40,0	CU-66	5,1 min	1039,0
V	3,0	V -52	3,75 "	1434,2
Al	16,0	Al-28	2,31 "	1778,8
Mg	12,0	Mg-27	9,48 "	843,8
Ti	256,33	Ti-51	5,79 "	320,0

Standard 2

As	1,635	As-76	26,3 h	559,1
La	3,315	La-140	40,3 "	<u>1596,0</u> , 816,0 ...
Mn	3,864	Mn-56	2,576 "	846,6
U	2,0	Np-239	2,35 d	277,6
Mo	4,43	Mo-99	66,2 h	<u>740,0</u> , 778,2
W	5,24	W -187	24,0 "	<u>685,7</u> , 479,5
K	29,25	K -41	12,36 "	1525,0
Na	21,5	Na-24	15,0 "	1368,0

Tabelle 4: Fortsetzung

Standard 3

Ca	67,7	Ca-47	4,54 d	1296,8
Zn	2,44	Zn-65	243,8 "	1115,5
Rb	0,9265	Rb-86	18,6 "	1079,0
Co	1,125	Co-60	5,26 a	<u>1173,0</u> , 1332,5
Ni	10,0	Co-58	71,3 d	810,6
Sb	0,30	Sb-124	60,2 "	602,7, 1691,0 ...
Tb	0,115	Tb-160	72,1 "	<u>879,3</u> , 298,5
Se	0,5	Se-75	120,0 "	<u>264,5</u> , 135,9
Hf	0,01316	Hf-175	70,0 "	343,6
Ce	0,4585	Ce-141	32,4 "	<u>145,5</u>
Au	0,0046	Au-198	2,7 "	411,8
Ba	88,725	Ba-131	11,5 "	<u>496,3</u> , 216,0 ...
Ag	0,169	Ag-110 M	250,4 "	<u>657,7</u> , 884,6 ...

Standard 4

Element	Vorlage (ug)	Nuklid	HWZ	ausgewertete γ -Energie (kev)
Fe	19,3	Fe-59	44,6 d	1099,3
Cr	0,5467	Cr-51	27,8 "	320,1
Cs	0,3885	Cs-134	2,05 a	<u>604,7</u> , <u>795,8</u>
Th	0,1155	Pa-233	27,4 d	311,9
Sc	0,014787	Sc-46	83,9 "	<u>889,0</u> , 1121,0
Yb	1,054	Yb-175	4,21 d	396,1
Zr	1,19	Zr-95	65,5 "	<u>756,7</u> , 724,0
Sr	3,165	Sr-85	64,5 "	514,0
Cd	2,0	Cd-115	53,5 h	527,9
Hg	0,5	Hg-203	46,6 d	279,2
Eu	0,00738	Eu-152	12,7 a	344,3, <u>1409,0</u>
Na	56,47	Na-24	15,0 h	1368,0

2.5.4 Bestrahlungs- und Meßbedingungen

Im wesentlichen wurden drei unterschiedliche Bestrahlungs- und Meßzyklen durchgeführt:

- Eine 20 sec Bestrahlung im Reaktor FRJ-1 (Flußdichte : $\phi = 10^{13} \text{ N cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) mit schnellem Probentransfer über eine Rohrpostanlage in das Isotopenlabor im Merlin und anschließender Messung (100 - 500 sec) mit dem dort befindlichen Ge(Li)-Detektor. Die Auswertung erfolgte über den gleichen Computer und die Programme wie unter Punkt 2.4 beschrieben.
- Eine 30 min Bestrahlung bei $5 \times 10^{13} \text{ N cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, etwa 5 - 20 h Abklingzeit, anschließende Messung mit Abstand (10 - 50 cm) vom Detektor ohne Anticomptonschaltung und
- eine 20 - 24 h Bestrahlung ebenfalls bei $5 \times 10^{13} \text{ N cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, Abklingzeit mehrere Wochen und mindestens zwei Messungen mit und ohne Comptonunterdrückung.

In Tabelle 5 sind die Bestrahlungs- und Meßzyklen mit Angabe der dabei bestimmbaren Elemente im einzelnen aufgeführt.

Tabelle 5: Bestrahlungs- und Messzeiten mit Angabe der dabei bestimmbaren Elemente.

Bestrahlungs- dauer	Neutronen- flußdichte $\text{N cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	appr. Proben- menge (mg)	Abklingzeit	Messintervall (s)	bestimmbare Elemente
20 s	10^{13}	20	30 s	100 - 500	Al, Ti, V, Cu
30 min	5×10^{13}	50	5 - 20 h	1000	Mn, As, Na, K, Ca, La, U
20 - 24 h	5×10^{13}	100 - 150	2 - 6 Wochen	10000 - 50000	Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Ag, Sb, Cs, Ba, Ce, Eu, Tb, Hf, W, Au, Hg, Th, (Br)

Ein wesentlicher Punkt bei den methodischen Tests galt der Frage nach der Vergleichbarkeit von Spektren, die

1. ohne und

2. mit Comptonunterdrückung gemessen wurden. Da Antikoinzidenz nicht für alle Nuklide die gleiche Nachweisverbesserung bewirkt, ist beim Betreiben eines Anticomptonspektrometers zum Zwecke der Spurenelementanalytik die Überprüfung der Verlässlichkeit der Comptonunterdrückung von besonderer Bedeutung.

2.5.5 Überprüfung der Konzentrationen in den synthetischen Standards mit verschiedenen Referenzmaterialien

Die Auswertung der Standards gegen die drei mitbestrahlten Standardreferenzmaterialien Soil-5 (IAEA), Coal (NBS SRM 1632a) und tomato leaves (NBS SRM 1573) liefern jeweils sehr unterschiedliche Ergebnisse. Die Schwankungsbreite der Mittelwerte aus Soil-5, Coal und tomato leaves ist erheblich größer als die Standardabweichung der 4 willkürlich ausgesuchten Multielementstandards (siehe Tabellen 6 und 7).

Die Spektren wurden unter Einhaltung gleicher Geometrie und Meßbedingungen in Gammaskopie, ohne Anticomptonschaltung erhalten. Die Totzeiten lagen alle unter 10 %. Die Referenzmaterialien waren, bis auf Tomatenblätter, ungebrauchte Packungen die im Kühlschrank, in Al-Folie verpackt, gelagert wurden. Kontamination durch Spatel etc. kann ausgeschlossen werden, da das Material nur mit gereinigten Instrumenten entnommen wurde. Außerdem läßt sich kein Trend erkennen der auf Einwaagefehler schließen läßt. Die Frage, ob sich hier Matrixeffekte oder Inhomogenitäten (bei Einwaagen von 50 mg bei Standard A und 100 - 150 mg bei Standard B, C) bemerkbar machen, bleibt ungeklärt. Nachfolgende Messungen der gleichen Art mit z. T. unterschiedlichen Referenzmaterialien haben ergeben, daß teilweise zertifizierte Elementangaben nicht untereinander vergleichbar sind.

Wie aus Tabelle 7 ersichtlich ist, wurde gleichzeitig die Vergleichbarkeit von Daten in Antikoinzidenzschaltung (A/C ON) und in normaler Gammaskopie (A/C OFF) getestet. Die Ergebnisse sind bis auf die Koinzidenz-

strahler ^{124}Sb und ^{180}Tb recht gut vergleichbar, wobei sich bei den in A/C ON gemessenen Werten meist eine bessere Reproduzierbarkeit ergibt. Spalten 4 und 5 von Tabelle 7 sind die Standardabweichungen der Multi-elementstandards zu entnehmen. Spalten 6 - 8 sind Auswertungen der Referenzmaterialien mit einer Messung aller vier Standards zugleich (deshalb keine Standardabweichung) und in Spalte 9 sind die Mittelwerte dieser drei Auswertungen mit Angabe der prozentualen Schwankungsbreite aufgetragen.

Tabelle 6: Überprüfung der Gehalte im synthetischen Standard D mit Hilfe der Referenzmaterialien SOIL-5 (IAEA), tomato leaves (NBS SRM-1573) und Coal (NBS-SRM 1632a).

Element (Nuklid)	Gamma- energie (keV)	Vorlage im syn. Stand.	1. Auswertung tomato leaves A/C OFF	1. Auswertung tomato leaves A/C ON	2. Best. Soil-5 Stand.1-4	2. Best. penn.coal Stand. 1-4	2. Best. tomato l. Stand. 1-4	Mittelwerte der 2. Bestimmung MW \pm S
Ce (¹⁴¹ Ce)	145.	279.7ng.	498. \pm 0.0334 \pm 6.7%	419. \pm .018 \pm 4.25%	268.	398.	592.4	419.5 \pm 81.8 \pm 27.7%
Hf (¹⁸¹ Hf)	482.	9.82ng.	13.25 \pm 1.05 \pm 7.95%	13.075 \pm 1.13 \pm 8.6%	8.35	14.4	13.9	12.2 \pm 3.36 \pm 27.5%
Ba (¹³¹ Ba)	496.	98.8ng.	91.0 \pm 6.21 \pm 6.82%	86.45 \pm 5.04 \pm 5.83%	89.1		90.6	89.85 \pm 1.06 \pm 1.18%
Sb (¹²² Sb)	564.	794.45ng.	586. \pm 54.3 \pm 9.27%					
Sb (¹²⁴ Sb)	603.	794.45ng.	721.5 \pm 64.32 \pm 8.9%	492.75 \pm 38.12 \pm 7.74%	584.	932.	613.	709.7 \pm 193. \pm 27.2%
Tb (¹⁸⁰ Tb)	879.	100.ng.	131. \pm 10. \pm 7.66%	99.675 \pm 6.91 \pm 6.94%	81.5	148.		114.75 \pm 47. \pm 41.%
Rb (⁸⁶ Rb)	1076.	0.986 μ g.	0.937 \pm .066 \pm 7.06%	0.916 \pm .057 \pm 6.2%	0.83	1.38	0.936	1.05 \pm 0.29 \pm 27.8%
Zn (⁶⁵ Zn)	1115.	2.5 μ g.	2.64 \pm 0.163 \pm 6.2%	2.24 \pm 0.079 \pm 3.52%	2.02	2.59	2.57	2.39 \pm 0.32 \pm 13.5%
Co (⁶⁰ Co)	1173.	1.0 μ g.	1.133 \pm .0685 \pm 6.05%	1.12 \pm 0.064 \pm 5.7%	0.798	1.25	0.615	0.888 \pm 0.327 \pm 36.8%

Tabelle 7: Überprüfung der Gehalten im synthetischen Standard C mit Hilfe der Referenzmaterialien SOIL-5 (IAEA), tomato leaves (NBS SRM-1573) und Coal (NBS-SRM 1632a).

Element (Nuklid)	Gamma- energie (keV)	Vorlage im synt. Stand.	Gehalt aus Soil-5 (IAEA)	Gehalt aus tomato leaves (NBS SRM 1573)	Gehalt aus penna coal (NBS SRM 1632a)	Mittelwert der 3 Bestimmungen MW \pm S = % Abw.
Th (²³³ Pa)	311.	0.1 μ g.	.1185 \pm .0785 \pm 6.62%	2.84 \pm .18 \pm 6.4%	.7045 \pm .045 \pm 6.3%	1.221 \pm 1.43 \pm 117.3%
Cr (⁵¹ Cr)	320.	0.511 μ g.	0.59 \pm 0.043 \pm 7.3%	0.5035 \pm .0366 \pm 7.3%	0.314 \pm .0229 \pm 7.3%	0.469 \pm 0.124 \pm 26.5%
Eu (¹⁵² Eu)	344.	9.99ng.	7.92 \pm 0.05 \pm 6.4%	14.8 \pm 0.962 \pm 6.5%	5.61 \pm 0.357 \pm 6.4%	9.44 \pm 4.78 \pm 50.6%
Yb (¹⁷⁵ Yb)	396.	1.054 μ g.	1.24 \pm 0.0622 \pm 5.0%		0.656 \pm 0.0337 \pm 5.1%	0.948 \pm 0.413 \pm 43.56%
Cs (¹³⁴ Cs)	604.	0.5 μ g.	0.536 \pm 0.039 \pm 7.3%	0.2665 \pm .0194 \pm 7.3%	0.35 \pm 0.0252 \pm 7.2%	0.384 \pm 0.138 \pm 35.9%
Cs (¹³⁴ Cs)	796.	0.5 μ g.	0.5378 \pm .0376 \pm 7.0%	0.378 \pm 0.0263 \pm 6.95	0.3585 \pm 0.0253 \pm 7.1%	0.425 \pm 0.0984 \pm 23.15%
Sc (⁴⁶ Sc)	889.	18.5ng.	20.15 \pm 1.24 \pm 6.15%	13.975 \pm 0.83 \pm 5.94%	12.0 \pm 0.735 \pm 6.12%	15.375 \pm 4.25 \pm 27.6%
Fe (⁵⁹ Fe)	1098.	20.0 μ g.	21.7 \pm 0.82 \pm 3.78%	20.025 \pm 0.727 \pm 3.63%	21.26 \pm 0.787 \pm 3.7%	20.998 \pm 0.87 \pm 4.14%

2.5.6 Notwendige Bedingungen für die Anticomptonmeßmethode

Methodische Untersuchungen der Zuverlässigkeit von Comptonunterdrückten Gammapektren zur Spurenelementanalyse sind in der Literatur leider selten erwähnt; und doch wird dieses Gerät von vielen Autoren als ultima ratio der instrumentellen NAA gepriesen (Cooper & Perkins 1972, Rösick & Brätter 1977 etc.). Obwohl bereits 1970 von J.A. Cooper darauf hingewiesen wird, daß "Anticompton spectrometers are restricted to source intensities of less than about 1 μCi ", existiert in der Literatur keine systematische Untersuchung der Comptonunterdrückung in Abhängigkeit von der Quellstrahlung.

Für die NAA, basierend auf dem Peakausbeutevergleich von unterschiedlich aktiver Probe und Standard, ist dies aber notwendige Voraussetzung für die Zuverlässigkeit der Analyse. Aus diesem Grund wurden systematische Messungen mit verdünnten Lösungen reiner Radionuklide wie ^{54}Mn , ^{76}As und ^{60}Co durchgeführt. So wurde das Unterdrückungsvermögen der Anlage in Abhängigkeit von der Zählrate der Probe getestet. Hierbei stellte sich heraus, daß sich die Comptonreduzierung etwa umgekehrt proportional zur Zählrate verändert (siehe Abb. 5), und das Peak-zu-Comptonverhältnis (P/C) als ungefähres Maß für die Güte des Gerätes in einem relativ engen Bereich zwischen 100 - 1500 cps (counts per second, abgelesen am VKA über 80 - 1800 keV = 0,01 - 0,1 μCi) konstant und auch zuverlässig arbeitet (siehe Abb. 6). Aktivere Proben sind wegen der zunehmenden Wahrscheinlichkeit von zufälligen (unerwünschten) Koinzidenzen (Photopeakverluste) nicht mehr vergleichbar.

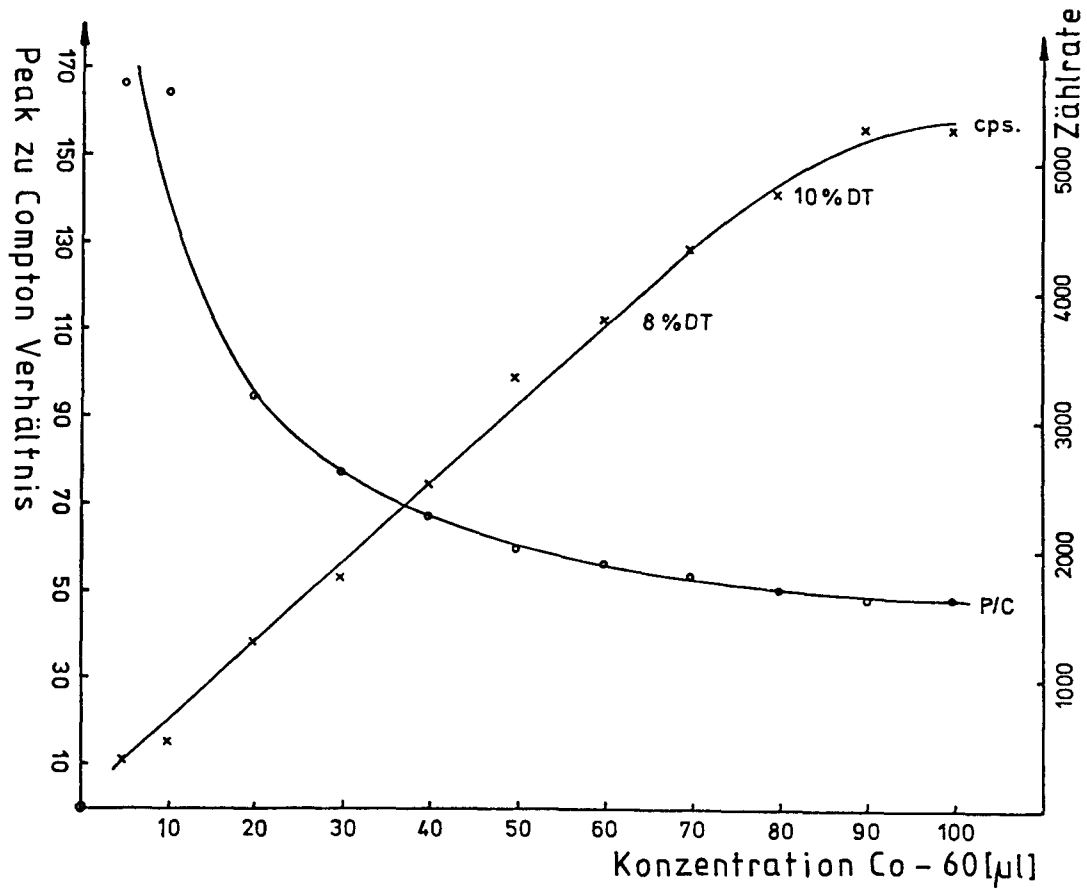


Abb. 5: Peak zu Compton Verhältnis in Abhängigkeit von der Aktivität der Probe (^{60}Co). DT = System Totzeit.

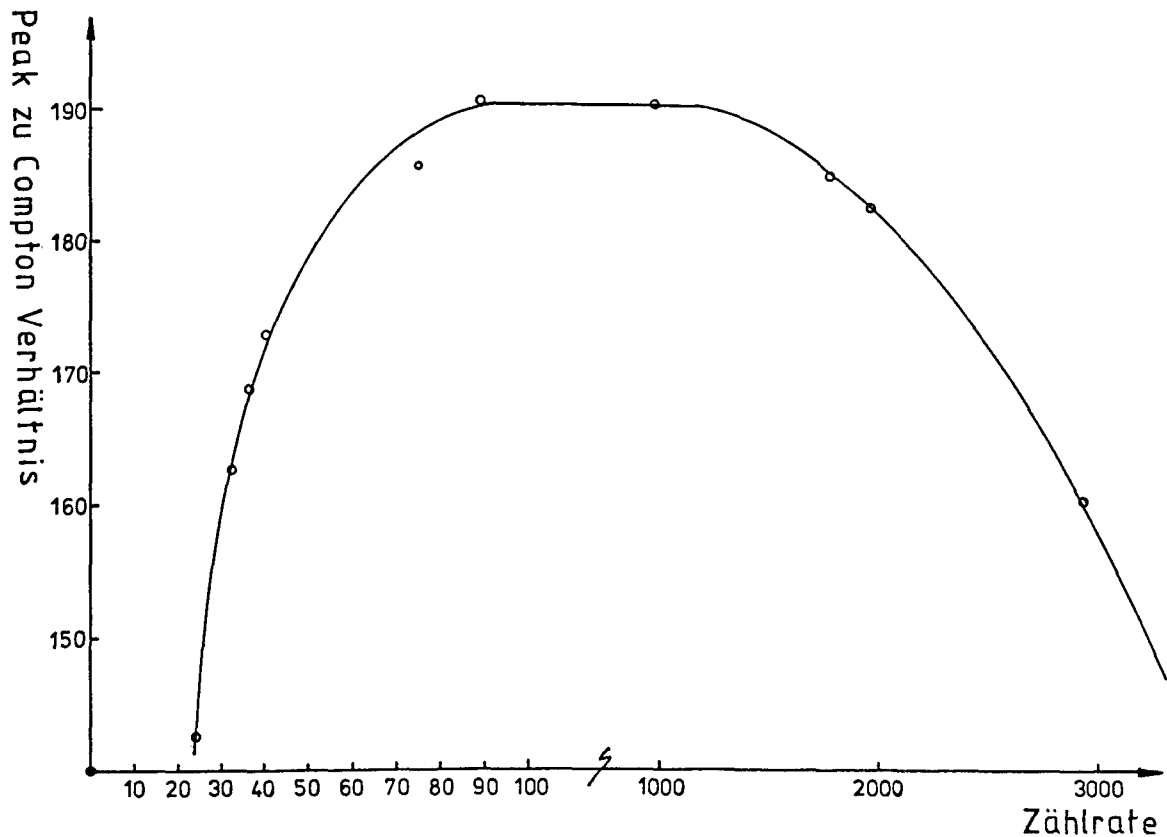


Abb. 6: Peak zu Compton Verhältnis in Abhängigkeit von der Aktivität der Probe (^{76}As).

Dies wird sofort einleuchtend, wenn man berücksichtigt, daß der 140 cm³ große Ge(Li)-Detektor mit 20 % relativer Zählausbeute von etwa 2000 cm³ NaJ-Kristallen mit 60 - 80 % Zählausbeute umgeben ist. Bei einer Zählrate von 1000 cps im Ge(Li)-Detektor, sieht der NaJ-Zweig mindestens 100.000 Ereignisse/sec (unter Berücksichtigung des Geometriefaktors). Da die ADC's aber nur für 2 - 50 kcps ausgelegt sind, spielt neben den zufälligen Koinzidenzen auch die Totzeit des NaJ-Zweiges eine entscheidende Rolle. Es ist somit für zuverlässige Messungen mit dem Anticomptonspektrometer unbedingt darauf zu achten, daß

- Probe und Standard zum Zeitpunkt der Messung möglichst ähnliche Aktivitäten aufweisen, und
- beide nicht mehr als 0,1 µCi (Zählrate in A/C ON-Betrieb 1200 - 1500 cps, Totzeit < 3 %) Quellstrahlung aufweisen. Alle Comptonunterdrückten Spektren wurden daher bei Zählraten unter 1000 cps aufgenommen.

3. Die Salzmarschpflanze "*Aster tripolium*"

Die Strandaster "*Aster tripolium* L." (*Tripolium vulgare* Nees) gehört der Familie Asteraceae an und ist eine typische Vertreterin der halophilen Pflanzen. Im Gegensatz zu den Glycophyten zeichnen sich die salzliebenden (besser wäre salztolerierenden) Pflanzen durch nahezu ungeminderte physiologische Aktivität selbst unter hohen Salzkonzentrationen des Nährmediums aus.

3.1 Das Halophytenproblem

Fast alle Nutzpflanzen der Erde gehören der Klasse der Glykophyten an. Diese benötigen für optimales Wachstum ein ausgewogenes Angebot an Makro- und Mikronährstoffen, das ihnen erlaubt in der Zelle einen ungestörten Metabolismus aufrecht zu erhalten. Da wir infolge intensiver Nutzung unserer landwirtschaftlichen Flächen (Düngung, künstliche Bewässerung) hauptsächlich in regenarmen Gebieten mit hohen Verdunstungsraten eine zunehmende Versalzung der Böden und somit Ertragsminderung beobachten, stehen die Halophyten mit ihrer natürlichen Anpassung an extrem salzreiche Standorte seit langem im Mittelpunkt ökologischen Interesses (Montfort und Brandrup 1927, Arnold 1936, Baumeister und Schmidt 1962). Vor allem bewegt die Forschung auf diesem Gebiet die Frage, wie Salzmarschpflanzen die für biologische Prozesse toxischen NaCl-Konzentrationen aus den aktiven Zentren der Zelle (Cytoplasma) fernhalten. Denn auch bei halophilen Pflanzen erzeugt eine erhöhte NaCl-Konzentration - anders als bei Halobakterien - eine Hemmung enzymatischer Aktivitäten (Hall und Flowers 1973). Die Wurzel dieser Pflanzen ist nicht in der Lage das Eindringen von Na^+ und Cl^- ins Gefäßsystem (Xylem, Phloem) zu verhindern. Somit ergibt sich zugleich das Problem der osmotischen Druckregulierung bei großen Konzentrationsunterschieden zwischen Vakuole und Cytoplasma.

Einer der wenigen physiologischen Unterschiede, die bisher zwischen Halophyten und Glykophyten nachgewiesen wurden, besteht in den unterschiedlichen Produkten des nächtlichen CO_2 -Stoffwechsels. In verschiedenen Halophytenarten sind die vorwiegenden Stoffwechselprodukte Aminosäuren

(Webb und Burley 1966), während in Glykophyten hauptsächlich organische Säuren, insbesondere Malat gebildet wird (z. B. Lee und Woolhouse 1965). In diesem Zusammenhang ist der Bericht von Goas (1965) interessant, daß Halophyten wie *Aster tripolium* hohe Gehalte der Aminosäure Prolin aufweisen, wenn sie unter Salzstress aufwachsen (Stewart und Lee 1974).

Mittlerweile sind diese Befunde mehrfach bestätigt. Es wurde sogar eine direkte Korrelation zwischen Prolingehalt und osmotischem Stress (d. h. NaCl-Konzentration in der Nährlösung) gefunden, wobei das Prolin bis zu 50 % des Gesamtpools der freien Aminosäuren, oder 32 mM = 4 % des Trockengewichtes erreichen kann (Treichel 1975). Allerdings wurden die Prolinkonzentrationen in allen älteren Arbeiten photometrisch nach Troll und Lindsley (1955) gemessen, was, wenn man die Probleme einer quantitativen Aminosäurentrennung aus natürlichen Extrakte kennt, mit einigen Unsicherheiten behaftet sein dürfte. Prolin in *Aster tripolium*, bzw. Glyzin-Betain in *Suaeda macrocarpa* gilt mittlerweile als "Gegenion bei der intrazellulären osmotischen Druckregulierung unter salzartigen Bedingungen" (Stewart und Lee 1974, Larher et al. 1982).

3.2 Morphologie und Verbreitung

Die Pflanze wächst an fast allen nördlichen Meeresküsten und gehört zu den frühesten Besiedlern von Marschwiesen (Flora Europaea 4, 1976, S. 115). Sie ist sehr salztolerant, gedeiht in praktisch salzfreiem Boden ebenso wie in 2,5 %-iger NaCl-Nährlösung, obwohl *A. tripolium* in 1 % NaCl-Lösung optimal gedeiht (Baumeister und Schmidt 1962). Sie ist i. A. zweijährig (perennial), bildet ein etwa 5 - 20 cm langes Rhizom aus, von dem Haarwurzeln büschelartig das Erdreich durchdringen. Häufig werden Seitentriebe ausgebildet, die den Platz der Stammpflanze in der nächsten Wachstumsperiode einnehmen (vegetative Vermehrung). Der etwa daumendicke Stengel der bis etwa 180 cm großen Pflanze ist im basalen Teil, besonders bei hoher Salzbelastung, oftmals rötlich verfärbt. Er verzweigt sich in etwa 30 cm Höhe buschig und bildet an den Spitzen eine große Anzahl von 15 - 20 mm großen Korbblüten mit meist gelben, sternförmig angeordneten (lat. Aster = Stern) Blütenblättern aus.

In sehr seltenen Fällen sind die Blütenblätter blau bis violett gefärbt. Die Blätter sind gegenständig angeordnet, lanzettförmig, glatt und fleischig (sukkulent) mit lederartiger Haut (Illustrierte Flora, Garcke 1972). Im Spätsommer (Sept. - Okt.) bilden sich seidig behaarte Flugsamen aus. Der Chromosomensatz der Pflanze ist diploid ($2n = 18$), die Anzahl der Chromosome ist 9 (Morton 1977).

Besonders auffällig an dieser Spezies ist der extrem unterschiedliche Wuchs je nach Herkunft der Exemplare. So berichtet Morton (1977) von einer *Aster tripolium* var. *arcticum* Fries. von den Hebriden, mit Zwergwuchs von 5 - 15 cm Größe, die auch nach Jahren der Verpflanzung in einen nordenglischen Garten ihr Aussehen behielt. Xu Bing-sheng et al (1982) beschreiben unterschiedliche Ausprägungen derselben Art von den Zhoushan Inseln (Zhejiang Provinz, China) von 20 - 50 cm Größe mit unterschiedlicher Blattform. Beide Autoren vermuten genetische Ursachen für diese phenotypische Variationsbreite, während Jeffries (1977) für die gleiche Beobachtung an verschiedenen Halophyten bei Stiffkey, Norfolk, unterschiedliches Nahrungsangebot, speziell den N_2 und H_2O -Haushalt und andere ökologische Faktoren verantwortlich macht.

3.3 Beschreibung des Standortes

Je 2 Pflanzen wurden unter Anleitung von Herrn Dr. Beeftink, Delta Instituut voor Hydrobiologisch Onderzoek (DIHO), Yerseke, Niederlande, am 25. und 27. September 1978 von Stroodorpepolder und Westerwaarde entnommen, getrocknet, gemahlen und in Petrischalen verpackt, die mir im Sommer 1982 zur Spurenelementanalyse übergeben wurden.

Die Stroodorpepolder ist ein relativ junges Marschgebiet am Südrand des Osterscheldeästuars und gilt als wenig belastetes Gebiet mit geringer Süßwasserzufuhr. Die Westerwaarde-Salzwiesen liegen etwa 10 km südlich am Nordrand der Westerschelde und befinden sich im Einzugsgebiet der Antwerper Hafenanlage (siehe Abb. 7). Bis zu 80 Tanker und Handelsschiffe aller Art passieren stündlich das ca. 4 km breite Ästuar. Diverse Industrieanlagen (z. B. Firma Hoboken, Metallaufbereitung) und Raffinerien befinden sich in der Bucht. Die beiden Marschbereiche sind populationsbiologisch und ökologisch durch Beeftink et al. (1978, 1982) ausreichend charakterisiert.

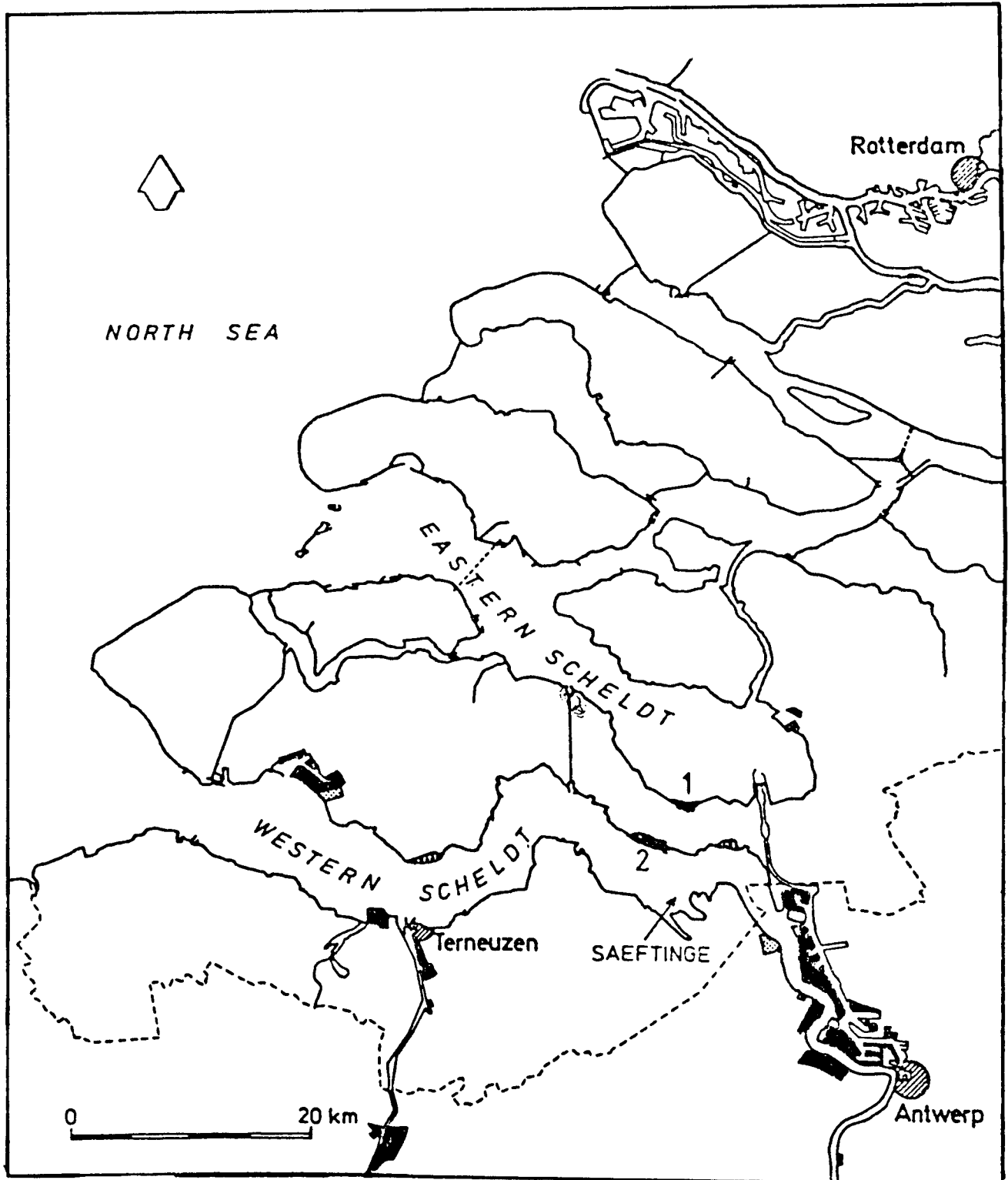


Abb. 7: Schelde-Estuar. 1 = Stroodorpolder
2 = Westerwaarde

3.4 Probennahme und Probenvorbereitung

Die Pflanzen wurden vorsichtig ausgegraben, gründlich vom Erdreich befreit, kurz mit dest. H₂O gespült und in folgende Segmente getrennt:

9. Blüten und Saat
8. Obere Blätter
7. Oberer Teil des Stengels
6. Basaler Teil des Stengels
5. Rosettenblätter
4. Wurzeln

Von jedem Standort wurden zusätzlich noch 4 Bodenproben aus den Schichttiefen:

3. 0 - 1 cm
2. 1 - 5 cm
1. 5 - 20 cm
0. 20 - 40 cm

genommen.

Das ergibt insgesamt 4 x 10 Einzelproben, in denen jeweils zwischen 20 und 30 Spurenelemente bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind nach Schichten geordnet in folgender Weise tabellarisch aufgetragen (siehe Tabelle 8)

Tabelle 8: Aufteilung der Proben für die Darstellung der Ergebnisse

Pflanzen von Stroodorpepolder

Pflanzen von Westerwaarde

A

B

C

D

Schicht 9	Blüten + Saat		
Schicht 8	obere Blätter		
Schicht 7	oberer Stiel		
Schicht 6	unterer Stiel		
Schicht 5	Rosettenblätter		
Schicht 4	Wurzel		
Schicht 3	0 - 1 cm		
Schicht 2	1 - 5 cm		
Schicht 1	5 - 20 cm		
Schicht 0	20 - 40 cm		

Bei der graphischen Darstellung der Ergebnisse (Abb. 18 - 38 im Anhang) wurden die "Rosettenblätter" (Schicht 5) gesondert behandelt, da sich im weiteren Verlauf der Untersuchung herausstellte, daß es sich hierbei eher um die Blätter der Seitentriebe, also um junge Pflanzen mit teilweise eigenständiger Nahrungsaufnahme handelt. Als echte Staude besitzt diese Pflanze im morphologischen Sinne keine Rosette wie etwa der Löwenzahn (*Taraxacum officinale*).

Die Wurzel wurde insgesamt (Haarwurzeln und Rhizom) verarbeitet. Über das Trocknen, das Mahlen, den Wasserverlust, wurden keine näheren Angaben gemacht.

Im Institut für angewandte physikalische Chemie in Jülich wurden die Proben vor der Spurenelementanalyse mit einer Zirkonoxidmühle nach Gefriertrocknung feingemahlen. Eine Überprüfung einiger ungemahlener Proben ergab eine mäßige bis erhebliche Kontamination der biologischen Proben durch Zirkonabrieb bei den Seltenen-Erd-Elementen, bei Sc, Th, Zr und Hf. Diese Daten, die mit Vorbehalt in die Tabellen im Teil 10 dieser Arbeit aufgenommen sind, wurden daher zur Interpretation der Ergebnisse nicht herangezogen.

4. Ergebnisse der Spurenelementanalysen

Alle Proben wurden mindestens 3 mal bestrahlt und danach mindestens 2 mal bei unterschiedlichen Aktivitätsverhältnissen gemessen. Zusätzlich wurde zu jeder Bestrahlung eines von vier Umweltprobenbank-Kontrollmaterialien (Bodenstandard I, Klärschlamm, Algen II, Pappelblätter) und ein Standardreferenzmaterial (Soil-5, IAEA, Tomato leaves, NBS SRM 1563) gegeben, so daß von diesen Proben eine bessere Statistik von 5 - 10 unabhängigen Bestrahlungen und etwa die doppelten Anzahl von Messungen existiert. Die Ergebnisse sind den Tabellen 26 - 29 und 32 - 42 im Anhang zu entnehmen. In den Abb. 39 - 42 sind die Resultate der Probenbankmaterialien graphisch aufgetragen.

In den Salzmarschboden- und Pflanzenproben wurden die Elemente Ni, Cu, Cd, Hg und Pb, in den Pflanzenproben zusätzlich As und Se mit Hilfe der AAS gemessen. Diese Elemente konnten instrumentell wegen kurzer HWZ (Cu, As) oder wegen des hohen Na und Br-Gehaltes nur sehr schlecht oder gar nicht bestimmt werden.

4.1 Diskussion der Fehlerquellen

Die Standardabweichungen $\pm S$ sind, wegen der besseren Übersichtlichkeit, nur bei einigen repräsentativen Proben angegeben. Aus Tabelle 5 und 6 (der Überprüfung der synthetischen Standardgehalte mit Hilfe der Referenzmaterialien) ergibt sich die Reproduzierbarkeit der Standards zu etwa $\pm 5 \%$. Die Probenbankmaterialien und Standardreferenzmaterialien zeigen etwa 10 % Standardabweichung, die Boden und Pflanzenproben liegen bei 10 - 30 %, in seltenen Fällen darüber. Dies könnte durch ungenügende Homogenität bedingt sein. Allerdings konnte bei einer Probe (C - 6) in unterschiedlichen Mengen eingewogen, von 150 - 30 mg, kein einheitlicher Trend für Homogenitätsschwankungen festgestellt werden. Einwaagefehler dürften kaum in Betracht kommen, da bei der Genauigkeit von 5×10^{-3} mg und Einwaagen von 50 - 150 mg der Fehler unter 1 % liegen sollte. Verluste beim Einschweißen sind durch das Einfrieren in LN₂ auszuschließen, Kontaminationen durch Verunreinigungen im Brennergas könnten hingegen aufgetreten sein. Dies sollte aber ein eher einheitliches Bild der Verunreinigung erzeugen (Fe, Co, Ni, Cr). Trends konnten keine gefunden werden.

Zählstatistik, Peakausbeuteschwankungen in Abhängigkeit von der Zählrate oder Zählzeit trotz Totzeitkorrektur, geringfügige Detektordrift oder gelegentliche Fehlinterpretationen durch die Programme sind apparative Fehlerquellen, die nicht in jedem Falle auszuschließen sind. Einzelne Werte, die mehr als 50 % neben der Mehrheit der Daten lagen, wurden deshalb zur Mittelwertbestimmung nicht herangezogen.

4.2 Probenbankmaterialien

Die Bedeutung der Sammlung und Lagerung von ausgewählten Human- und Umweltproben in Probenbanken zur Erfassung und retrospektiven Kontrolle von Umweltverschmutzung durch anthropogene organische und anorganische chemische Substanzen ist allgemein anerkannt und weithin diskutiert (z. B. Stoeppler et al. 1979, Zeisler 1983, Berlin et al, 1979, Luepke (ed.) 1979, Stoeppler et al. 1984).

Am deutschen Umweltprobenbankprojekt sind seit Beginn der Pilotphase (1979) neben dem koordinierenden Umweltbundesamt zehn Arbeitsgruppen aus Universitäten, Großforschungseinrichtungen und Bundesanstalten beteiligt. Die zentrale Probenbankeinrichtung in der KFA, angegliedert an das Institut für Angewandte Physikalische Chemie, stellt derzeit ein Bruttovolumen von ca. 20 m³ für Lagertemperaturen von -150 °C und 1,5 m³ für -80 °C in Form von LN₂-Kühlbehältern und kompressorgekühlten Kühltruhen für insgesamt 12 repräsentative Probentypen aus terrestrischen, aquatischen und marinen Ökosystemen und für Humanproben zur Verfügung (Stoeppler 1985).

Die frischen Materialien wurden in tiefgefrorenem Zustand zerkleinert, gemahlen und in Aliquots von 1 - 5 g in gereinigten Polyäthylenflaschen verpackt gelagert. Aus überschüssigem Material wurde von den meisten Probentypen ein institutsinternes Kontrollmaterial zur Qualitätskontrolle und zum Methodenvergleich bei der Spurenelementbestimmung hergestellt. Diese Proben wurden gefriergetrocknet, nochmals feingemahlen, gesiebt (< 200 µm) und in den gleichen PVC-Flaschen gelagert. Aus diesem Fundus wurden 4 Materialien zur Multielementbestimmung mit Hilfe der INAA ausgewählt, die sich aufgrund ihrer Matrixzusammensetzung gut mit den Salzmarschproben vergleichen lassen. Dieses sind:

1. Boden
2. Klärschlamm
3. Algen (*Fucus vesiculosus*)
4. Pappelblätter (*Populus nigra italica*)

Zusätzlich wurden noch zwei Materialien im Verlauf dieser Arbeit hinsichtlich ihrer Spurenelementzusammensetzung charakterisiert:

- i. Fichtennadeln (*Picea abies*)
- ii. Muscheln (*Dreissena polymorpha*)

4.2.1 Boden

Das Material wurde bereits 1981, kurz nach Inbetriebnahme der Zentralbank in Jülich, eingelagert: es stammt aus der Umgebung von Hannover und ist eine Parabraunerde mit relativ hohem Cr-Gehalt (61 µg/g). Die Homogenität bei Einwaagen von 50 - 150 mg ist mäßig bis gut. Die mittlere Standardabweichung der 32 bestimmten Elemente beträgt 15,4 %. Ca, Cu, Au und U konnten nur einmal bestimmt werden, alle anderen Elementgehalte stammen aus 4 (Al, V, Ti) bis 12 unabhängigen Bestimmungen. Die Einzelwerte sind Tabelle 26 und Abb. 41 und 86 (siehe Anhang) zu entnehmen. Vergleichsmessungen anderer Methoden stehen zur Zeit für diese Elemente noch nicht zur Verfügung.

4.2.2 Klärschlamm

Dieses Material wurde der Kläranlage Köhlbrandhöff bei Hamburg am 02.02.1982 entnommen. Es wurde gefriergetrocknet in einer Planetenkugelmühle in Achatbechern gemahlen und gesiebt (< 200 µm). Die Homogenität des Materials kann als gut bezeichnet werden, die mittlere Standardabweichung der 35 bestimmten Elementgehalte beträgt 12,1 %. K und Mn wurden nur einmal bestimmt, alle anderen Elementgehalte sind Mittelwerte aus 4 (Al, V, Ti, Cu) bis 16 unabhängigen Bestimmungen.

Gegenüber Soil-5 (IAEA) ergeben sich Anreicherungen der Schwermetalle Cr, Ni und Zn etwa um den Faktor 5, Cd um 10, Cu um 20, Hg und Ag um 30, und Au befindet sich sogar in 200 mal höherer Konzentration im Klärschlamm. Mit der AAS gemessene Vergleichsdaten liegen für As und Hg bereits vor und sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der INAA.

Tabelle 9: Vergleichsdaten für die Elemente As und Hg in Probenbankkontrollmaterialien Klärschlamm (Aus: Stoeppler, 1985), alle Werte in mg/kg

	As	Hg
CVAAS	10,9	22,8
INAA	10,5 \pm 0,56	24,33 \pm 4,3

Die zusammengefaßten Mittelwerte befinden sich in Tabelle 27, in Abb. 42 ist die Elementverteilung aufgetragen und in Abb. 87 ist die μ -molale Fingerprint-Darstellung wiedergegeben.

4.2.3 Algen

Dieses Material (*Fucus vesiculosus*, gemeiner Blasentang) stammt aus Kiel-Strande und wurde im März 1981 entnommen. Etwa 20 kg Frischalgen wurden mit Hilfe eines Fleischwolfes am Probennahmeort zerkleinert, in Aluminiumfolie verpackt, bei -20 °C eingefroren und zur weiteren Verarbeitung nach Jülich transportiert.

Hier wurde es nach Gefriertrocknung in 500 ml Achatbechern jeweils 5 min lang feingemahlen und zu je 5 g in gereinigten PVC-Gefäßen verpackt. Dieses Material eignet sich besonders gut zum Vergleich mit den Salzmarschpflanzen, da der Na- und Br-Gehalt bei der Messung aktivierter Proben einen ähnlichen Untergrund produziert und sich eventuelle Matrixeffekte somit kompensieren.

Einige Schwermetalle liegen in diesem Material in erhöhter Konzentration vor. Es sind dies vor allem die Elemente Ni, Zn, As und Sr. Aus diesem Grund ist das Sr/Rb-Verhältnis außergewöhnlich hoch : 71,4 (Meerwasser : 66,7). Die Ergebnisse aus zwei bis 10 Einzelbestimmungen sind in Tabelle 28 und Abb. 39 und 85 im Anhang aufgetragen.

4.2.4 Pappelblätter

Dieses Material (*Populus nigra italica*) wurde 1981 in der Umgebung von Saarbrücken gesammelt und ähnlich wie unter 4.2.3 beschrieben verarbeitet. Es ist auch bei niedrigen Einwaagen ausreichend homogen und zeigt bei einer Reihe von Elementen Reproduzierbarkeiten um 10 %. Bei deutlich geringeren Na- und Br-Gehalten weist dieses Material hohe Gehalte der Elemente Ca, Cr, Co, Ni, Zn, Se und Cd auf. Die Elementgehalte, gewonnen aus 6 - 8 Einzelbestimmungen, sind in Tabelle 29 und Abb. 40 und 84 im Anhang aufgetragen.

4.2.5 Weitere Spurenelementanalyse

Im späteren Verlauf dieser Arbeit wurden die beiden PBKM's Fichtennadeln und Muscheln untersucht. Die Analysedaten der INAA können im Anhang den Tab. 49 und 50 entnommen werden. Zu einem früheren Zeitpunkt (Anfang 1983) wurde das Flußsediment SDN 1/2, das von der Internationalen Atomenergiebehörde (IAEA) in Monakko zum Zwecke der späteren Zertifizierung an verschiedene Labors verschickt wurde, analysiert. Die aus 4 Aliquots gemittelten Werte wurden Anfang 1983 der IAEA übergeben. Vor Fertigstellung dieser Arbeit konnten die damaligen Werte mit dem nunmehr erstellten Zertifikat verglichen werden. Der Vergleich ist mit den angegebenen Bereichen für die 95 %ige Wahrscheinlichkeit ($\alpha = 0.01$) in Tab. 48 im Anhang dokumentiert.

4.3 Bodenproben der Salzmarschwiesen

Das Material ist wie erwähnt in 4 Bodenhorizonte aufgeteilt und stammt von je 2 Standorten auf Salzwiesen der Wester- und Osterschelde (siehe Abschnitt 3.3). Es wurde mit Hilfe einer Zirkonoxidmühle feingemahlen, erreicht aber mit Reproduzierbarkeiten um 20 % nicht die Homogenität der pflanzlichen Proben. Bei mineralischen Proben treten aufgrund mikrokristalliner Strukturen größere Homogenitätsprobleme auf, die an das Mahlen, Sieben und Mischen besondere Anforderungen stellen. Im Rahmen des Pilot-umweltprobenbankprojektes werden am hiesigen Institut laufende Studien hinsichtlich dieser Probenvorbereitungsschritte angestellt (Stoeppeler 1984). Mit Hilfe der INAA wurden 30 Elemente, zusätzlich mit der AAS 5 Elemente bestimmt, wobei Ni teilweise mit beiden Methoden erfassbar war und somit als Kontrolle für die Richtigkeit der Analysen diente.

Bei den weiter unten beschriebenen Pflanzenanalysen wurde zusätzlich As und Hg mit der AAS (Hydrid- und Kaltdampfverfahren) zum Vergleich gemessen. Zum Datenvergleich sei an dieser Stelle auf Tabelle 43 im Anhang verwiesen.

Die Analyse der konventionellen Bodenfaktoren, wie pH-Wert, Ton-, Wasser-, gebundener organischer Kohlenstoff-, NaCl- und P₂O₅-Gehalt wurden durch Standardverfahren am bodenkundlichen Institut des DIHO, Yerseke/NL, durchgeführt und sind in den Tabellen 30 - 31 im Anhang wiedergegeben. Die Ergebnisse der Spurenelementanalysen sind im Anhang in den Tabellen 32 - 35 aufgetragen.

4.4 Aster tripolium Proben

Bedingt durch den hohen NaCl-Gehalt (1 - 6 %) waren in den Pflanzenproben einige Nuklide nicht oder nur teilweise bestimmbar (Al, K, Ti, V, As, La). Elemente wie Se, Ba, Eu, Au und U lagen häufig unter der instrumentellen Erfassungsgrenze und konnten selbst bei Comptonreduzierten Messungen nicht bestimmt werden.

Molybdän (^{99}Mo , HWZ = 66 h, 740 keV) und Zinn (^{113}Sn , HWZ = 115 d, 391,7 keV) beides umweltrelevante Schwermetalle, konnten in keiner der Proben instrumentell erfaßt werden.

Da die Gehalte in den biologischen Proben meist um Größenordnungen niedriger liegen als in den Bodenproben, führt die bereits erwähnte Kontamination durch das Mahlen in der Zirkonoxidsmühle hier zu größeren absoluten Fehlern. Die kontaminationsgefährdeten Elemente (Seltene Erden, Sc, Zr, Hf und Th) sind in den Tabellen 32 - 42 durch einen Stern, die mit Hilfe der AAS gemessenen Elemente mit einem "A" gekennzeichnet. In den Abb. 18 - 38 sind die Spurenelementgehalte in den einzelnen Proben getrennt dargestellt.

In Tabelle 43 sind einige Vergleichsdaten für Hg, As und Ni aufgetragen, die zum Methodenvergleich und der Kontrolle der Richtigkeit mit beiden Methoden (INAA und AAS) gemessen wurden.

5. Diskussion der Spurenelementbestimmung

Die Fülle der erhaltenen Daten (ca. 1400 Mittelwerte) eröffnet zahlreiche Interpretationsmöglichkeiten, was im Rahmen dieser Arbeit nur hinsichtlich Belastungsgrad und Spurenelementverteilung (Boden/Pflanze) versucht werden soll. Außerdem soll der Vergleich der Spurenelementmuster im Boden und in der Pflanze von den beiden Standorten Stroodorpepolder und Westerwaarde ein besonderes Gewicht erhalten. Das kann jedoch nur aussagekräftig sein, wenn sich die beobachteten Gehalte um mehr als die doppelte analytische Schwankungsbreite (Reproduzierbarkeit) von ca. 10 - 15 % bei der INAA und ca. 5 % bei der AAS unterscheiden. Zusätzlich bilden gewisse Unsicherheiten bei der Probennahme und der Auswahl der Proben eine Beschränkung der Interpretationsmöglichkeiten. Die Schwankungsbreite der individuellen Spurenelementaufnahme von Pflanzen einer Spezies in ihrer natürlichen Umgebung ist vielfach dokumentiert (Brown 1981, Bradshaw 1972) und verschiedene Faktoren wie Wasserangebot, NaCl-, N₂-, P-Gehalt, synergistische Effekte oder genetische Ursachen werden für dieses Phänomen diskutiert (Cooper 1982, Valiela et al. 1974). Faktoren, wie unterschiedliches Alter, Zusammensetzung der Flora in unmittelbarer Nähe (konkurrierende Spezies), Wurzelvolumen, physiologische Gesundheit einer Pflanze bilden zusammen mit speziellen Standortfragen (High- oder Lowmarsh, Entfernung des Standortes von Drainage-Kanälen) einen weiteren Fragenkomplex, der sicherlich einen Einfluß auf das Spurenelementaufnahmeverhalten der Salzmarschpflanzen hat. Entscheidend jedoch wirkt sich das Lösungsverhalten der Schwermetalle im Bodenwasser des jeweiligen Standortes (pflanzenverfügbarer Anteil des Gesamtgehaltes) auf die Spurenelementkonzentration in den Pflanzenorganen aus. Dieses ist vom pH-Wert, der Gesamtionenkonzentration, dem Anteil an Tonmineral (< 2 µm) mit Austauscherkapazität und dem Anteil an komplexierenden organischen Säuren im Boden abhängig (Brümmer et al., 1983).

5.1 Boden

Salzmarschsedimente sind unterhalb etwa 1 cm Bodentiefe anoxisch (anaerob) und enthalten hohe Sulfidionenkonzentrationen (Howarth et al. 1982). Da Metallionen wie Pb, Cu, Zn und Hg schwerlösliche Sulfide bilden, werden Salzmarschen als eine Art Senke (sink) für Schwermetallakkumulationen angesehen (Gibblin et al. 1983). Um den Belastungsgrad eines Salzwiesenbereiches quantifizieren zu können, sollten vorindustrielle Daten zur Verfügung stehen, die den Zustand der Nullbelastung charakterisieren. Für die Salzmarschen an der Nordsee sind derlei "baseline-levels" derzeit noch nicht etabliert, deshalb sei der Vergleich mit Daten, die aus Untersuchungen anderer Böden und Sedimente gewonnen wurden, erlaubt. Brümmer (1978) grenzt Spurenelementgehalte in unbelasteten Böden folgendermaßen ein:

Zink	5 - 100 mg/kg Trockenmasse
Chrom	5 - 100 mg/kg "
Blei	5 - 40 mg/kg "
Kupfer	2 - 30 mg/kg "
Arsen	2 - 20 mg/kg "
Cadmium	0,5 mg/kg "
Quecksilber	0,2 mg/kg "

Müller (1981) führt bezüglich der Sedimente des Rheins und dessen Nebenflüssen sogenannte I_{geo} -Klassen ein, die sich nach folgender Gleichung aus den aktuell gemessenen Schwermetallkonzentrationen berechnen lassen:

$$I_{geo} = \frac{C_n}{1,5} - B_n \quad (5)$$

wobei

C_n die gemessene Konzentration des Elementes in der Tonfraktion des Sedimentes, und

B_n der geochemische Untergrundwert des Elementes in Tongesteinen (Tongestein-Standard) bzw. der gemessene Untergrund in der Tonfraktion von präzivilisatorischen Sedimenten desselben Ablagerungsraumes ist.

"Um natürliche Schwankungen und auch bereits sehr geringe antropogene Belastungen einbeziehen zu können, multipliziert man die jeweilige Untergrundkonzentration mit dem Faktor 1,5 um die obere Grenze der niedrigsten Belastungsklasse 0 (praktisch unbelastet) zu erhalten. Die Verdopplung dieses Wertes liefert (jeweils) die Obergrenze der nächsthöheren Klasse" (Müller 1981).

Als Untergrundwerte gibt er für die aufgeführten Elemente folgende Konzentrationen an:

Tabelle 10: Untergrundwerte zur Berechnung von Belastungsklassen in Sedimenten (nach Müller 1981)

Cadmium	0,3 mg/kg
Blei	20,0 mg/kg
Zink	95,0 mg/kg
Quecksilber	0,4 mg/kg
Kupfer	45,0 mg/kg
Chrom	90,0 mg/kg
Kobalt	19,0 mg/kg
Nickel	68,0 mg/kg

Der Vergleich mit den Mittelwerten aller vier Bodenhorizonte der Salzmarschböden führt zu folgenden Belastungsklassen:

Tabelle 11: I_{geo}-Klassen der Salzmarschböden

Element	Mittelwert A,B	I _{geo}	Mittelwert C,D	I _{geo}
Cr	102,0	0	144,0	1
Co	14,7	0	18,1	0
Ni	35,0	0	34,7	0
Cu	26,5	0	49,6	0
Zn	206,2	1	351,5	2
As*	35,7	2	54,4	3
Cd	0,78	1	3,25	3
Hg	0,577	0**	1,45	2**
Pb	70,3	2	109,4	3

* bei B_n = 8,0 µg/g); ** nach Brümmer: 1 und 3

Trotz möglicher Kritik an der Auswahl der Untergrundwerte (Hg ist wahrscheinlich um den Faktor 2 zu hoch; Co, Cu und Ni möglicherweise ebenfalls), läßt sich anhand von Tabelle 11 schon eindeutig sagen, daß der Osterscheldeboden für Zn und Cd geringfügig, As und Pb mäßig belastet ist, der Westerscheldeboden für Cr geringfügig, für Zn und Hg mäßig und für die Elemente As, Cd und Pb mäßige bis starke Belastung aufweist. Dies steht in Übereinstimmung mit Beeftink et al. (1982), die in Bodenproben von Stroodorpolder und Westerwaarde 1977 die in Tabelle 12 aufgeführten Werte ermittelt haben:

Tabelle 12: Spurenelementgehalt in Stroodorpolder und Westerwaardeböden von 1977 (nach: Beeftink et al. (1982))

	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
Stroodorpolder	35,0	22,0	145,0	27,0	0,5	0,4	72,0
Westerwaarde	34,0	48,0	422,0 ^a	74,0 ^a	2,5	1,4	134,0

^a Werte einer weiter östlich, Richtung Antwerpen gelegenen Marsch (Bath Marsch).

Weiterhin läßt sich aus dem Vergleich mit diesen Daten ablesen, daß sich nur die Situation des Cd im Westerscheldeboden innerhalb eines Jahres (Probennahme 1978) möglicherweise verschlechtert hat. Für die übrigen in diesen Böden bestimmten Elemente lassen sich noch keine Untergrundwerte angeben, so daß eine Abschätzung des Belastungsgrades noch nicht möglich ist. Es wäre wünschenswert, Normalwerte zumindest für Sr (West = 1,35 x Ost), Sb (West = 1,68 x Ost), W (West = 1,35 x Ost) und Au (West = 2,36 x Ost) zu ermitteln. Die mittleren Elementgehalte von Stroodorpepolder und Westerwaarde sind in Tabelle 13 und vergleichend in Abb. 8 zusammengestellt.

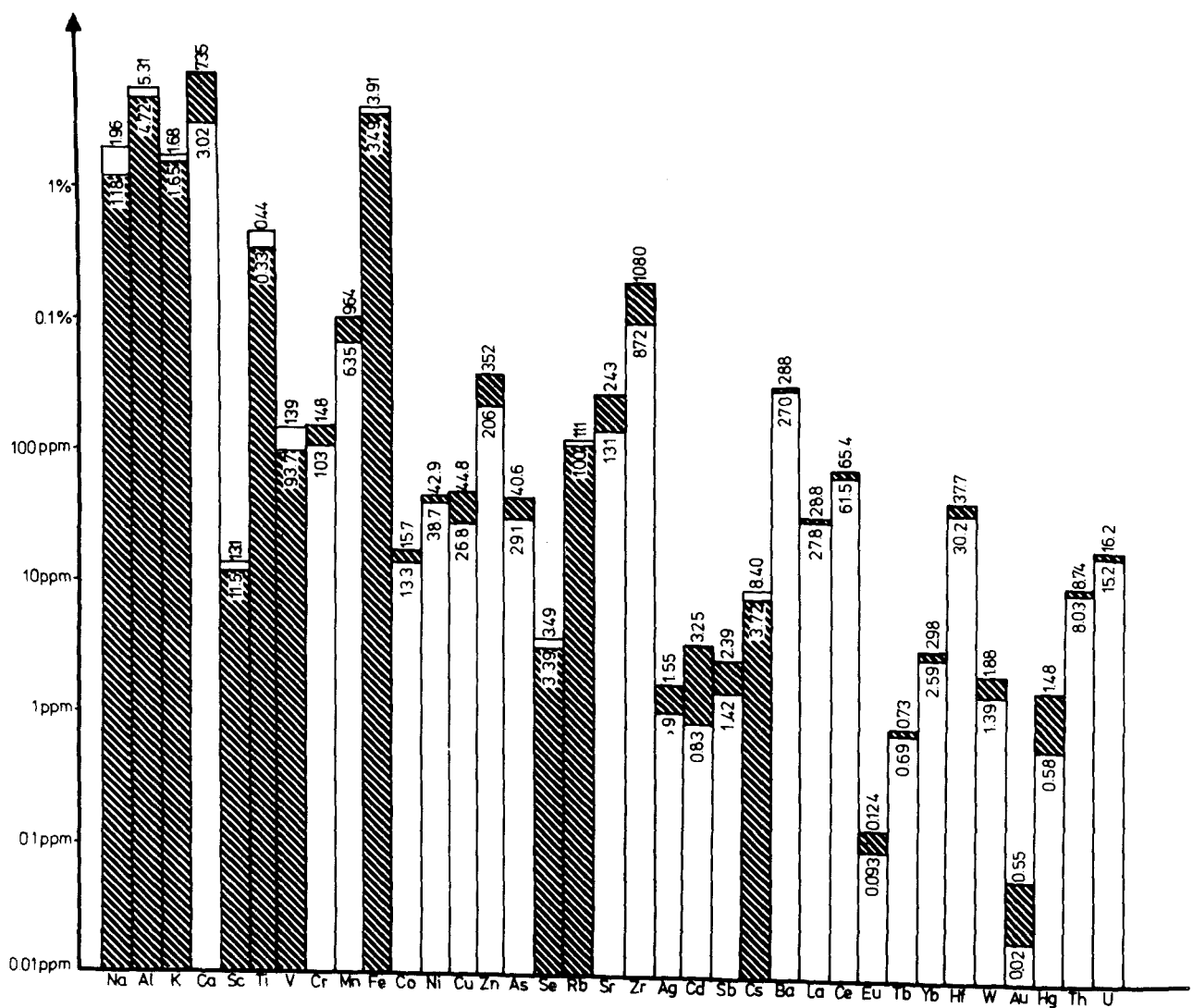


Abb. 8: Vergleichende Darstellung der Elementgehalte in Oster- und Westerscheldeböden.

Hell: Stroodorpepolder

Dunkel: Westerwaarde

Tabelle 13: Mittlere Bodengehalte der einzelnen Standorte (mg/kg)

Element	A	B	C	D	Element	A	B	C	D
Na %	1,925	2,03	1,14	1,2	Sr	153,5	151,0	300,4	262,0
Al %	5,09	6,13	4,76	4,68	Zr *	1164,0	581,0	1096,0	1062,0
K %	1,67	1,92	1,79	1,78	Cd ^A	0,703	0,86	2,98	3,51
Ca %	3,14	3,3	6,87	6,47	Sb	1,33	1,52	2,28	2,51
Sc *	13,07	13,1	11,06	11,85	Cs	8,94	10,4	8,25	8,38
Ti %	0,386	0,493	0,319	0,331	Ba	215,0	214,5	229,5	213,8
V	115,6	142,5	97,8	89,6	La	27,6	30,4	32,5	31,8
Cr	99,7	104,4	140,9	148,6	Ce *	65,3	71,8	74,1	72,7
Mn	590,5	563,9	857,6	1070,5	Eu *	0,139	0,136	0,153	0,136
Fe %	3,41	3,9	3,41	3,52	Yb *	2,93	2,86	3,27	3,00
Co	14,5	14,85	16,9	19,25	Hf *	40,4	20,0	38,9	36,5
Ni	32,5	40,2	32,5	38,8	W	1,22	1,81	2,00	1,99
Cu	23,9	29,2	46,1	53,1	Au	0,02	0,022	0,045	0,052
Zn	184,3	206,9	323,6	385,0	Hg ^S	0,428	0,625	1,39	1,5
As	31,6	40,3	52,3	56,3	Pb ^S	66,14	75,4	100,5	118,4
Se	4,93	5,24	4,34	4,54	Th *	10,3	11,2	10,9	10,2
Rb	104,3	118,4	99,5	101,8	U	15,7	17,9	21,2	26,0

A = mit AAS bestimmt, * = kontaminationsgefährdet

5.1.1 Interelementkorrelationen

Bei geochemischen Untersuchungen wird oftmals die Konstanz von Elementverhältnissen überprüft, um Aufschlüsse über die Entstehungsgeschichte oder Herkunft bestimmter Gesteine zu erhalten. Hierfür wird der Quotient gemessener Elementkonzentrationen (z. B. Zr/Hf, Cs/Rb, Fe/Ni etc.) mit einer berechneten Ausgleichsgeraden verglichen ($Y = A + BX$). Der Regressionskoeffizient $R^2 < 1$ gibt Aufschluß über die Streuung der Wertepaare um das ideale Elementverhältnis ($R^2 = 1$). Aussagekräftig sind derartige Rechnungen nur, wenn eine möglichst große Anzahl N gemessener Wertepaare miteinander verglichen wird. Obwohl für die Salzmarschböden nur jeweils 16 Wertepaare (4 Standorte \times 4 Schichten) zur Verfügung stehen, wurden die Regressionskoeffizienten ($R^2 \times 1000$) für sämtliche Elementverhältnisse der vorliegenden Daten berechnet. In Tabelle 44 im Anhang sind die Regressionskoeffizienten mit hoher Signifikanz ($1 > R^2 > 0,75$) hervorgehoben.

Besonders für die Schwermetalle Cu, Zn, Cd, Sb, Hg und Pb ergeben sich häufige (3 - 6) Korrelationen zu chemisch ähnlichen Elementen. Auch Ca zeigt enge Verwandtschaft zu den Schwermetallen V, Cr, Cd, Sb, Au und Hg. Die Korrelation zum Cd läßt sich durch die sehr ähnlichen Ionenradien erklären ($\text{Ca}^{++} = 0,97 \text{ \AA}$, $\text{Cd}^{++} = 0,99 \text{ \AA}$), wogegen $\text{V}^{+++} = 0,74 \text{ \AA}$, $\text{Cr}^{+++} = 0,69 \text{ \AA}$ und $\text{Hg}^{++} = 0,93 \text{ \AA}$ (Cotton und Wilkinson 1974) doch z. T. erheblich von Ca^{++} abweichen. Da bei der Berechnung von R^2 -Werten weniger belasteter (Osterschelde) und stärker belasteter (Westerschelde) Gebiete gleichermaßen verwendet wurden, lassen sich aufgrund der konstanten Elementverhältnisse möglicherweise Rückschlüsse auf die Art des Eintrags der Schwermetalle (überwiegend durch Niederschläge, Nürnberg et al. 1984) und deren Quellen ziehen. In Tabelle 14 sind nochmals einige besonders eindeutige Regressionskoeffizienten (R^2) für Elementkombinationen mit den Elementen Ca, Cu, Cd und Hg vergleichend aufgetragen. Im Abschnitt 5.2.2, bei der Besprechung von Korrelationen in den Pflanzenproben, wird weiter auf diese Problematik eingegangen.

Tabelle 14: Ausgewählte Regressionskoeffizienten $1 > R^2 > 0,75$ für Elementkombinationen der Elemente Ca, Cu, Cd und Hg in Boden

	Ca	Cu	Cd	Hg
Al	0,781	0,1	0,2	0,1
Ca	-	0,712	0,861	0,886
V	0,818	0,1	0,32	0,2
Cr	0,835	0,701	0,647	0,795
Mn	0,636	0,33	0,526	0,417
Co	0,445	0,503	0,543	0,504
Cu	0,712	-	0,81	0,943
Zn	0,462	0,875	0,669	0,818
As	0,664	0,75	0,671	0,665
Cd	0,861	0,811	-	0,845
Sb	0,782	0,857	0,775	0,896
Au	0,755	0,474	0,728	0,55
Hg	0,886	0,943	0,845	-
Pb	0,387	0,886	0,557	0,783

5.2 Vergleichende Betrachtung der Spurenelementgehalte in den Pflanzenproben

Obwohl die vorliegende Salzmarschpflanze in vielen Laboruntersuchungen hinsichtlich Spurenelementverhalten untersucht worden ist (Albert, 1875; Jeffries, 1977; Cooper, 1982; Wignarajah et al. 1981), sind bisher Spurenelementkonzentrationen in wildwachsenden Exemplaren, besonders in der Aufteilung Wurzel, Stengel, Blüten, Blätter zum Vergleich mit den gewonnenen Werten nicht publiziert worden. Das Hauptinteresse richtete sich bisher auf die Makronährstoffe Na, K, Ca, Mg, N, P usw. Verschiedene mathematische Modelle wurden zur Berechnung der Nährstoffaufnahme aus dem Angebot im Nährmedium z. B. von Sojabohnen vorgestellt (Scott und Brewer 1980, 1982), doch fehlt bisher der Beweis für die Anwendbarkeit auf

Pflanzen aus natürlichen Habitaten. Aus diesen Gründen beschränkt sich die Diskussion auf die phänomenologische Beschreibung und den Vergleich der Werte zwischen den weniger und stärker belasteten Standorten. Die Mittelwerte der Spurenelementbestimmungen für die Pflanzen A - D und die Schichten 4 - 9 sind den Tabellen 36 - 42 im Anhang zu entnehmen.

Als erstes fällt auf, daß die Gehalte in den einzelnen Segmenten von Pflanze A und B, sowie C und D teilweise starken Schwankungen (bis Faktor 3!) unterworfen sind, wobei i. A. die Pflanze C, trotz spurenelementreichen Standortes, die niedrigsten Gehalte zeigt (Ausnahme: Schicht 6, Ca, Cr, Mn, Co, Cu, Rb, Sr; keine Kontamination!) gefolgt von den Pflanzen B und A, während D bei den meisten Elementen die höchsten Konzentrationen aufweist.

Die Verteilung der Spurenelemente in den Pflanzen folgt im wesentlichen dem Muster:

Wurzel > Blätter > Blüten, Saat > unterer Stiel > oberer Stiel,

(siehe Miller und Smith, 1977, an *Medicago sativa*) wobei die Konzentrationen in 'Blüten und Saat' in einigen Fällen (Ni, Cu, Rb, (Th)) noch die Gehalte in den Blättern übertreffen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Pflanzen von den beiden Standorten wurden Mittelwerte der Pflanzen A und B bzw. C und D gebildet, und zwar, da die Wurzel die dominanten Gehalte aufweist und am stärksten kontaminationsgefährdet ist, von den oberirdischen Segmenten 5 - 9. Diese sind von allen durchgängig bestimmten Elementen für alle Pflanzensegmente in Tabelle 47 im Anhang aufgelistet. Obwohl diese Mittelwertbildung nicht den mittleren Gehalt in der Gesamtpflanze wiedergibt, da die Massenanteile der Segmente und deren unterschiedlicher Wasserverlust beim Trocknen nicht berücksichtigt wurden, kann man annehmen, daß es sich bei allen Pflanzen um vergleichbare Faktoren handelt, somit auch die Mittelwerte in erster Näherung vergleichbar sind. Die Gegenüberstellung der östlichen Pflanzen (A und B) mit den westlichen Pflanzen (C und D) verdeutlicht, daß 7 von 24 Elementen bei den auf kontaminiertem Boden gewachsenen Pflanzen (C und D) gegenüber (A und B) in erhöhten Konzentrationen vorliegen. Es sind dies die in Tab. 15 aufgeführten Elemente (nach Anreicherungsgrad geordnet):

Tabelle 15: Mittelwerte in Gesamtpflanzen und Anreicherungsfaktoren von Schwermetallen in Aster tripolium nach Gebieten aufgeteilt

Element	MW A+B	MW C+D	$\frac{\text{MW C+D}}{\text{MW A+B}}$
Cd	0,274	1,64	6,0
As	0,184	0,432	2,3
Zn	21,2	39,56	1,9
Cu	6,97	10,1	1,4
Sr	39,4	53,2	1,4
Hg	0,045	0,065	1,4
Pb	1,18	1,51	1,3

(alle Werte in mg/kg)

Im Vergleich mit den Mittelwerten der Wurzelsegmente ist bemerkenswert, daß die Verhältnisse hier bei einigen Elementen (As, Fe, Mn, Co, Br, Pb, Rb) eher umgekehrt sind, die Pflanzen der weniger belasteten Standorte (A + B) die höheren Gehalte aufweisen:

Tabelle 16: Mittelwerte und Anreicherungsfaktoren in Wurzeln von Aster tripolium nach Gebieten aufgeteilt

Element	MW A + B	MW C + D	$\frac{\text{MW C+D}}{\text{MW A+B}}$
Fe	7700,0	1825,0	0,237
As	16,1	6,95	0,432
Mn	267,5	121,0	0,452
Co	2,57	1,26	0,490
Pb	9,29	5,17	0,557
Br	257,0	175,5	0,683
Rb	7,91	5,32	0,673

Die jungen Triebe (Rosettenblätter) geben hingegen auch für diese Elemente die Verhältnisse der Gesamtpflanze im richtigen Trend wieder, wobei für Cr, das in obiger Liste gar nicht auftaucht, die Schößlinge den Trend im Boden ($1,4 \times A,B$) mit Faktor $1,5 \times (A,B)$ am besten repräsentieren. Für alle anderen Elemente scheint Schicht 8 (obere Blätter) die Auswirkungen von Schwermetallbelastung im Nährmedium am deutlichsten wiederzugeben (siehe Tab. 17):

Tabelle 17: Mittelwerte und Anreicherungsfaktoren in den oberen Blättern von *Aster tripolium* im Vergleich zu den Bodenfaktoren

Element	MW (A+B)	MW (C+D)	$\frac{C+D}{A+B}$	Blätter	$\frac{C+D}{A+B}$ Boden
Cd	0,475	3,56	7,5		4,2
Zn	40,45	108,4	2,7		1,7
As	0,33	0,79	2,4		1,5
Hg	0,092	0,169	1,8		2,5
Cu	6,94	11,3	1,6		1,9
Pb	2,23	3,49	1,6		1,6
Sb	0,064	0,082	1,3		1,7

(alle Werte in mg/kg)

Zum Vergleich sind in Spalte 5 die entsprechenden Bodenverhältnisse ($C+D/A+B$) aufgetragen. Dadurch wird deutlich, daß die Pflanze bevorzugt Cd, Zn und As in die oberen Blätter verlagert, oder daß diese Schwermetalle in besonders mobiler, pflanzenverfügbarer Form in den Westerscheldesalzmarschboden eingetragen sind. Die physiologische Aktivität dieser Spurenelemente ist für Zn (essentiell) gut beschrieben, für As kennt man nur die Austauschbarkeit mit Phosphat aufgrund gleicher Ionenradien und Geometrie des AsO_4^{3-} Ions (Arsenolyse von Phosphorylasen) und für Cd sind biochemische Prozesse kaum beschrieben (mögliche Austauschbarkeit von Zn und Cd in Zn-bindenden Proteinen und Metalloenzymen, Metallothionein, Phytochelatin) (Metzler, 1977; I. E. Grill et al 1985).

5.2.1 Aufnahme- und Translokationsfaktoren

Wenn man die Spurenelementkonzentrationen im Boden und in den Wurzeln der Pflanzen miteinander vergleicht, kann man Aufnahmeverhältnisse berechnen, die in Tabelle 18 dargestellt sind. Nach Gilbert und Simpson (1985) ist "das Verhältnis von Nukliden (oder Elementen) im Donorkompartement die in ein Aufnahmekompartement übertragen werden, definiert als Konzentrationsverhältnis CR (ERDA 1976)"

$$CR = \frac{\text{Aktivität (Konzentration pro Gewichtseinheit im Aufnahmekompartement)}}{\text{Aktivität (Konzentration) pro Gewichtseinheit im Donorkompartement}}$$

Dieses Konzentrationsverhältnis CR wollen wir im Falle von Boden Wurzel mit "Aufnahmeverhältnis" und im Falle der Translokation Wurzel Sproß als "Translokationsverhältnis" bezeichnen.

Wiederum erkennt man, daß die Pflanze C mit den kleinsten Verhältnissen Wurzel/Boden die geringste Spurenelementaufnahme zeigt, gefolgt von D und B. Pflanze A zeigt die größten Aufnahmefaktoren, d. h. hier liegen die Spurenelemente im Boden in vorwiegend gut löslicher Form vor, oder diese Pflanze verfügt über besonders effektive Aufnahmemechanismen, während Pflanze C das Eindringen der Schwermetalle in den Wurzelbereich weitgehend verhindern kann. Ausnahmen hiervon sind z. B. die Elemente Na (geringste Aufnahme in B, stärkste Aufnahme in C), Ni und Cu (geringste Aufnahme in B, stärkste in D) und Cd (stärkste Aufnahme in D).

Tabelle 18: Aufnahmeverhältnisse der einzelnen Pflanzen

$$CR = \frac{C - \text{Wurzel}}{C - \text{Boden}}$$

Element	A	B	C	D	MW	Element	A	B	C	D	MW
Na	1.11	1.0	1.64	1.47	1.3	Sr	0.77	0.67	0.31	0.45	0.55
Al	0.062	0.014	0.015	0.028	0.03	Zr	0.22	0.27	0.097	0.14	0.18
K	0.67	0.59	0.53	0.59	0.59	Cd	0.83	1.0	0.71	1.27	0.95
Ca	0.16	0.29	0.087	0.15	0.17	Sb	0.18	0.13	0.083	0.14	0.133
Sc	0.047	0.018	0.014	0.027	0.026	Cs	0.049	0.013	0.0088	0.022	0.023
Ti	0.2	0.032	–	0.13	0.165	Ba	0.075	–	0.042	0.071	0.062
V	0.14	0.064	0.093	0.14	0.11	La	0.064	0.041	0.027	0.051	0.046
Cr	0.072	0.03	0.027	0.04	0.043	Ce	0.065	0.028	0.014	0.036	0.036
Mn	0.48	0.45	0.13	0.12	0.3	Eu	0.063	0.028	0.016	0.041	0.037
Fe	0.28	0.15	0.033	0.071	0.133	Yb	0.099	0.056	0.034	0.067	0.046
Co	0.2	0.14	0.054	0.083	0.12	Hf	0.025	0.27	0.1	0.15	0.194
Ni	0.085	0.065	0.068	0.1	0.08	Au	0.27	0.091	0.056	0.048	0.116
Cu	0.085	0.065	0.089	0.1	0.085	Hg	0.33	0.175	0.116	0.16	0.196
Zn	0.43	0.37	0.17	0.26	0.31	Pb	0.18	0.086	0.03	0.062	0.09
As	0.5	0.26	0.085	0.14	0.25	Th	0.053	0.021	0.013	0.029	0.029
Rb	0.1	0.043	0.045	0.061	0.063	U	0.0083	0.005	–	–	0.0066

Mittlere Aufnahmefaktoren für die bestimmten Elemente können Tabelle 19 entnommen werden.

Tabelle 19: Mittlere Aufnahmeverhältnisse $CR = \frac{\text{Wurzel}}{\text{Boden}}$ nach Größe geordnet, im Vergleich mit Daten von Hodgson (1969)

Element	CR $\frac{\text{Wurzel}}{\text{Boden}}$	berechnete Werte CR nach Hodgson (1969)
Na	1.3	
Cd	0.96	10.0
K	0.59	
Sr	0.55	0.25
Mn	0.3	0.065
Zn	0.31	0.6
As	0.25	0.12
Hg	0.196	
Ca	0.17	
Ti	0.165	
Fe	0.133	0.008
Sb	0.13	
Co	0.12	0.1
V	0.11	0.01
Pb	0.09	0.45
Cu	0.085	0.45
Ni	0.08	0.045
Rb	0.063	
Ba	0.062	
Cr	0.043	0.02
Al	0.03	
Th	0.029	
Sc	0.026	
Cs	0.023	
U	0.007	

J.F. Hodgson hat bereits 1969 aus pflanzenernährungsphysiologischen Erwägungen theoretische Aufnahmefaktoren Pflanze/Boden aus Zusammenstellungen mittlerer Gehalte (Pflanze: Chapman (ed.) 1966, Boden: Bowen, 1966) errechnet und diese Daten sind den hier gefundenen gegenübergestellt. Er weist darauf hin, daß für jedes Element eine gesonderte Technik zur Bestimmung des bioverfügbaren Anteils notwendig ist, daß aber bereits die Aufnahmefaktoren Pflanze/Boden einen Hinweis auf die Verfügbarkeit geben können. Allerdings verbindet dieser Ansatz in unauflösbarer Form die Effekte von pflanzenphysiologischem Verhalten (plant response) mit der physikalischen Verfügbarkeit (availability) (Hodgson 1969). Unter pflanzenphysiologischem Verhalten versteht er

- i die Fähigkeit einer Pflanze ein Element gegen einen offensichtlichen Konzentrationsgradienten anzureichern,
- ii die Fähigkeit die unmittelbare Umgebung der Wurzel durch Ausscheidung von Säuren und komplexierenden Substanzen oder durch Veränderung des Oxidationspotentials aufgrund der Atmung zu verändern,
- iii die Effekte von Nährstoffwechselwirkungen und Nährstoffstress auf die beiden obigen Prozesse,
- iiii die Verdünnung der Konzentrationen von Schwermetallen im Pflanzengewebe aufgrund des Pflanzenwachstums.

Zusätzlich ist der Mineralstoffgehalt eines bestimmten Pflanzenteiles von der Beweglichkeit der einzelnen Ionen (Translokation) innerhalb der Pflanze abhängig.

Die Pflanzenverfügbarkeit der Elemente ist wiederum stark von der Beschaffenheit des Bodens abhängig, besonders vom pH-Wert. Als erste Näherung gilt: trockene und halb-trockene Böden haben einen hohen pH, Böden in Feuchtgebieten haben einen relativ niedrigen pH (Hodgson 1969, Brünnner, Herms 1983).

Aus dem Vergleich der Daten in Tabelle 19 lassen sich einige Schlußfolgerungen ziehen:

- i Dadurch, daß die gefundenen Aufnahmefaktoren für die essentiellen Elemente Cr, Mn, Fe, Co und Ni alle größer sind als die von Hodgson berechneten, läßt sich unschwer erkennen, daß die untersuchten Marschböden diese Elemente in guter Verfügbarkeit der Pflanze anbieten. Trotz des relativ hohen pH, Schlickgehaltes und organischer Materie (siehe Tabellen 30 und 31 im Anhang) werden die Pflanzen ausreichend mit Mikronährstoffen versorgt.
- ii Der hohe Gehalt an Cd in der Pflanze relativ zum Boden (obwohl um den Faktor 10 niedriger als von Hodgson geschätzt), läßt vermuten, daß eine Belastung des Bodens mit diesem Element deutliche Auswirkungen auf die Cadmiumbelastung der Pflanze hat. Entsprechende Überlegungen gelten auch für das Element Sr, das hauptsächlich als radioaktives ^{90}Sr ($T_{1/2} = 28.4 \text{ a}$) aus der Kerntechnik in die Umwelt gelangen kann.
- iii Hg und As verdienen ebenfalls hohe Aufmerksamkeit in Belastungsstudien, da diese beiden Elemente in ihrer biologisch aktiven Form (Arseno-betaine, Methyl-Hg) schon in außerordentlich geringer Konzentration Schädigungen des biologischen Stoffwechsels hervorrufen können (Astolfi et al. 1981, Heck und Costa 1982, Chaphekar und Mhatre 1982).
- iiii Pb, Al und Cs (als radioaktives ^{134}Cs aus kerntechnischen Anlagen) scheinen bei der Aufnahme durch diese Pflanze (*Aster tripolium*) keine prononcierte Rolle zu spielen.

Wie die Schwermetalle aus der Wurzel über das Gefäßsystem im Stiel in die Blätter und Blüten gelangen, ist im einzelnen noch weitgehend unerforscht. Für die nichtessentiellen Spurenmetalle Cd, As, Hg und Pb sind bisher noch keine Bindungspartner identifiziert. Ob diese Elemente in ionischer Form oder als Komplex gebunden vorliegen, ist ebenfalls weitgehend unbekannt. Allerdings kann man auf die Beweglichkeit dieser Elemente in der Pflanze schließen, wenn man Translokationsverhältnisse aus dem Verhältnis der Konzentrationen in der Wurzel und im Sproß berechnet, wie dies in Tabelle 20 am Verhältnis Blüten, Saat/Wurzel versucht wurde. Man erkennt, daß Kalium mit Faktoren um 1,1 die größte Mobilität besitzt und daß es sich von Pflanze zu Pflanze etwa umgekehrt proportional zur Na-Beweglichkeit verhält. Rb, Na, Cu, Th und Br mit Werten $> 0,5$ sind ebenfalls

Tabelle 20: Translokationsverhältnisse in einzelnen Pflanzen

$$CR = \frac{C \text{ Blüten/Saat}}{C \text{ Wurzel}}$$

Element	A	B	C	D	MW
Na %	0.61	0.78	0.5	0.5	0.61
Al	0.042	0.25	0.14	0.077	0.13
K	0.96	1.05	1.28	1.23	1.13
Ca	0.54	0.29	0.57	0.41	0.45
Sc	0.31	0.74	0.27	0.34	0.41
V	0.17	0.21	0.21	0.094	0.17
Cr	0.18	0.61	0.25	0.21	0.31
Mn	0.08	0.14	0.21	0.21	0.16
Fe	0.01	0.029	0.073	0.047	0.04
Co	0.064	0.097	0.2	0.13	0.12
Ni	0.03	0.36	0.19	0.13	0.18
Cu	0.71	0.4	0.75	0.5	0.59
Zn	0.24	0.25	0.57	0.29	0.33
As	0.006	0.019	0.042	0.057	0.031
Br	0.45	0.62	0.59	0.51	0.54
Rb	0.33	0.74	0.9	0.68	0.66
Sr	0.12	0.12	0.2	0.12	0.14
Zr	3.03	4.17	1.3	1.6	2.5
Cd	0.15	0.11	0.41	0.12	0.2
Sb	0.11	0.21	0.17	0.15	0.16
Cs	0.06	0.26	0.18	0.12	0.16
Ce	0.04	0.068	0.075	0.035	0.054
Yb	1.4	2.0	0.62	1.5	1.4
Hf	3.03	4.8	1.37	4.0	3.3
Hg	0.19	0.19	0.26	0.14	0.19
Pb	0.1	0.29	0.49	0.32	0.3
Th	0.53	0.68	0.55	0.67	0.61

sehr bewegliche Elemente. Ca, Zn, Cr, Pb, Cd, Hg, Ni, V, Mn, Sb, Cs und Sr mit Werten $> 0,14$ sind mäßig beweglich, während Co, Ce, Fe und besonders As ($MW = 0.03$) sehr stark in der Wurzel zurückgehalten werden. Cadmium - darauf sei noch hingewiesen - ist ebenso wie Fe, Co, Zn, Cu, Sr und Hg in Pflanze C mit höchsten Faktoren am mobilsten. Eine Interpretation dieser Befunde anhand der chemischen Gruppeneigenschaften führt nur teilweise zu konsistenten Aussagen (Alkalimetalle beweglicher als Erdalkali, Übergangsmetalle $Cu > Zn, Cr > Ni, V, Mn > Co > Fe$; und Cd, Hg, Pb mit Faktoren 0,25 etwa gleich gut beweglich). Die individuellen Translokationsverhältnisse hängen aber sehr stark von den biochemischen Gegebenheiten ab und sind im einzelnen noch nicht untersucht.

5.2.2 Interelementkorrelationen

Wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben, wurden auch in den Pflanzensegmenten alle verfügbaren Spurenelementdaten auf Korrelationen geprüft. Da die Stiele als Transportbahn angesehen werden, generell die niedrigsten Gehalte aufweisen und dadurch mit dem größten analytischen Fehler behaftet sein dürften, wurden nur die Segmente mit potentieller Spurenelementspeicherkapazität oder größter physiologischer Aktivität, die Wurzel, die jungen Triebe, die oberen Blättern und die Blüten/Saat verwendet. Ebenso wie bei den Korrelationen der Bodendaten wurden die Pflanzen aus dem weniger belasteten Gebiet (A,B) und dem stärker belasteten Gebiet (C,D) gleichermaßen zur Berechnung herangezogen. Es ergeben sich also auch hier maximal 16 Meßpunkte (4 Segmente \times 4 Standorte) die auf konstante Proportionalität geprüft wurden. Aus Tabelle 45 im Anhang sind die Regressionskoeffizienten ($R^2 \times 1000$) für Elementkombinationen in den Salzmarschpflanzen ersichtlich. Erstaunlich ist die große Anzahl von Elementkombinationen mit Regressionskoeffizienten hoher Signifikanz: von insgesamt 480 möglichen Kombinationen (16×32) ergeben sich 94 Fälle für $R^2 > 0,75$ bei ≤ 16 Wertepaaren, obwohl Pflanzen mit sehr unterschiedlichem Spurenelementangebot (siehe Kapitel 5.1) miteinander verglichen wurden. Im Anhang sind in den Abb. 60 - 73 einige Elementkorrelationen mit Ausgleichsgeraden dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß hauptsächlich die Wurzelsegmente mit den höchsten Spurenelementkonzentrationen für die Steigung der Aus-

gleichsgeraden verantwortlich sind, die restlichen Pflanzensegmente aber in guter Anpassung am unteren Ende der Geraden clustern. Dies gilt weniger für die Elementkombinationen Na/Br, Cd/Hg, Cd/Zn und Ni/Sr, wo auch Blätter und junge Triebe über die gesamte Länge der Geraden verteilt liegen. Dieser Aspekt, ebenso wie die Tatsache, daß Elemente korrelieren, die mit unterschiedlichen Methoden (INAA, AAS) bestimmt wurden, wie z. B. Co/As, Co/Pb, Zn/Hg etc., spricht gegen systematische Meßfehler, die gute Korrelationen vortäuschen könnten. Es fällt weiterhin auf, daß die Elemente Ca, Cu und Cd, die im Boden häufige Korrelationen zu anderen Elementen zeigen, in den Pflanzensegmenten gar nicht oder nur schlecht (Cd/Zn, Cd/Hg) korreliert sind. Kontamination der Wurzel durch adsorbierte Bodenpartikel scheint daher für das häufige Auftreten guter Korrelationen kaum von Bedeutung zu sein. Aufgrund der völlig unterschiedlichen Konzentrationsbereiche im Boden (hoher ppm-Bereich) und den Pflanzensegmenten (niedriger ppm-Bereich) lassen sich Korrelationen zwischen Boden- und Pflanzengehalten nicht berechnen. Allerdings kann mit Hilfe einer Varianzanalyse auf Einflüsse der Bodenelementverhältnisse zu denen in der Pflanze geschlossen werden (siehe Abschnitt 7.2).

Wenn also die gemessenen Konzentrationen sowie die daraus berechneten Korrelationen den wahren Verhältnissen in dieser Pflanze entsprechen könnte dies bedeuten, daß nicht das Angebot einzelner Spurenelemente im Boden für den Gehalt in dieser Pflanze ausschlaggebend ist, sondern physiologische Faktoren die Aufnahme einer Reihe von Spurenelementen (möglicherweise aller?) in bestimmten, festgelegten Proportionen regulieren, so wie es dem Stoffhaushalt (Metabolismus) dieser Spezies entspricht. Es ist also für die Spurenelementaufnahme von *A. tripolium* aus dem Boden (oder der Bodenlösung) nicht so sehr entscheidend, ob einzelne Elemente in großem Überschuß angeboten werden, sondern die Verfügbarkeit aller Spurenelemente müßte zur verstärkten Aufnahme einzelner toxischer Schwermetalle durch Erhöhung der Löslichkeit z. B. durch Erniedrigung des pH-Wertes im Boden gleichzeitig erhöht werden. Man könnte daraus schließen, daß die Gesamtheit der aufgenommenen Spurenelemente (nicht nur der essentiellen) die biologische Aktivität im Organismus reguliert, und der Stoffhaushalt seinerseits die Aufnahme der Spurenelemente (Regelkreis), d. h. es liegt eine durch das Wachstum "homöostatisch kontrollierte" Spurenelementaufnahme vor.

Diese Erweiterung des Gesetzes des Minimums, oder der konstanten Verhältnisse, das bisher nur auf die Makronährstoffe (C, O, N, S, Ca, Fe, Mg, K, P) angewandt wurde, könnte, wenn sich die hier beschriebenen Befunde auf andere Spezies und unterschiedliche Bodenverhältnisse übertragen lassen, terrestrische und aquatische Spurenelementbilanzierungen besonders im System Boden - Pflanze - Tier - Mensch in neuem Licht erscheinen lassen. Besonders die Schadstoffforschung im Umweltbereich könnte zu einer differenzierteren Beurteilung von anthropogen verursachten Schwermetallbelastungen und deren Auswirkungen auf die menschliche Nahrungskette kommen. Während die isolierte Betrachtung der Aufnahme einzelner Spurenelemente durch Pflanzen bisher oft zu unterschiedlichen Aussagen führte (siehe die ausführliche Besprechung in Goeders, 1982), scheint die Betrachtung eines Elementspektrums, das noch strukturiert werden muß, bei Untersuchungen über die Aufnahme bestimmter toxischer Schwermetalle unerlässlich zu sein. So formuliert Schwarz (1977) in seinem Artikel "Essentiality versus Toxicity of Metals": In biological systems trace elements are often not coincidental contaminants, but present by design, fulfilling essential functions". Und weiter heißt es: "Liebig, for example, formulated the Law of the Minimum, which states that the nutrient in the relative minimum determines the rate of growth. This is a very useful law which is completely valid also with respect to trace elements. However, there is a danger that it does not go far enough because it does not give consideration to the fact that certain groups of nutrients must be in equilibrium with each other. This is not only the case for vitamins and amino acids, but especially for certain sets of trace elements". Underwood (1979) beschreibt Interelementbeziehungen für Zn und Cd, Se und Hg, Ca-Zn-Cu, Cd-Zn-Fe-Cu, As^{3+} - Se^{4+} - Te^{4+} , Mn-Fe, Ag-Se-Cu, Co-Se-Mn-Cu, Pb-Cu, die hauptsächlich bei Untersuchungen an Säugetieren und Zuchtvieh gefunden werden. Erklärend für diese Beobachtungen schreibt er: "It is probable that the elements compete for protein binding sites involved in the absorptive process", und dieses Statement könnte durchaus ohne Einschränkung auf den pflanzlichen Metabolismus übertragen werden. Seine Schlußfolgerung lautet: "It cannot be stressed too strongly that metabolic interactions among the trace elements can be so powerful that environmental studies involving single elements can lead to dangerously erroneous conclusions" (Underwood, 1979).

In Tabelle 21 sind nochmals 9 Spurenelemente aus unterschiedlichen Haupt- und Nebengruppen zusammengestellt die alle untereinander im Mittel mit höchster Signifikanz ($R^2 > 0,8$) verknüpft sind und deren Elementverhältnisse, zumindest in der Wurzel, in der Reihenfolge $A > B > D > C$ abnehmen (siehe Abb. 18 - 38 im Anhang). Somit würden also die Elemente Al, V, Mn, Co, As, Cs, Ba, Ce, Pb bei der Aufnahme durch die Wurzel in einem engen, physiologisch bedeutsamen Zusammenhang stehen. V, Zn, Cd, Hg sowie Cu, Sb scheinen weitere Elementkombinationen mit selektiver Aufnahmefunktion zu sein.

Um die Pflanzen anhand ihrer Elementverhältnisse näher zu charakterisieren wurden geometrische Mittelwerte der 4 Wurzelwerte gebildet. Nach Gilbert und Simpson (1985) entspricht die geometrische Mittelwertbildung bei einer logarithmischen Normalverteilung der Verhältnisse (hier angenommen, nicht überprüft) am ehesten dem mittleren Elementverhältnis. Also wurden in die Pentagramme (Abb. 9) die gemessenen, geometrischen, mittleren Elementverhältnisse (z. B. für As/Pb = 1,35; für Zn/Cd = 50,0 etc) eingetragen. Die Multiplikation dieser Verhältnisse führt nahezu zu 1 (Rundungsfehler) wie es mathematisch erwartet wird (z. B. Pentagramm Blätter):

$$\frac{\text{Pb}}{\text{Ni}} \cdot \frac{\text{Ni}}{\text{Zn}} \cdot \frac{\text{Zn}}{\text{Cd}} \cdot \frac{\text{Cd}}{\text{Hg}} \cdot \frac{\text{Hg}}{\text{Pb}} = 4.05 \cdot 0.0103 \cdot 50.3 \cdot 10.7 \cdot 0.045 = 1.01 \quad (6)$$

Ebenso ergibt sich das Verhältnis Hg/Ni in Wurzeln aus z. B.:

$$\frac{\text{Cd}}{\text{Ni}} \cdot \frac{\text{Hg}}{\text{Cd}} = \frac{\text{Hg}}{\text{Ni}} = 0,532 \cdot 0,105 = 0,056 \quad (7)$$

Aufgrund dieser mathematischen Zusammenhänge wurde versucht in Tabelle 22 mit Hilfe der berechneten Ausgleichsgeraden für verschiedene Elementverhältnisse (vorzugsweise mit hohen Regressionskoeffizienten R^2) und den gemessenen Konzentrationen (z. B. Na aus Tabelle 47 im Anhang MW = 3,4 %) Erwartungswerte für andere Elemente zu berechnen. Wenn man z. B. in der ersten Zeile für x den gemessenen Wert für Na einsetzt, berechnet man Br = 263,7 µg/g. Dieser Wert wird in der 2. Zeile als X-Wert eingesetzt und ergibt K, usw. Nach 6 solchen Schritten ergibt sich ein Wert für Cs = 0,039 µg/g (Mittlerer Cs-Gehalt aus Tab. 47 = 0,037 µg/g) und nach 19 Schritten ergibt sich ein Erwartungswert für Pb = 1,25 µg/g (MW aus Tab. 47: 1,35 µg/g).

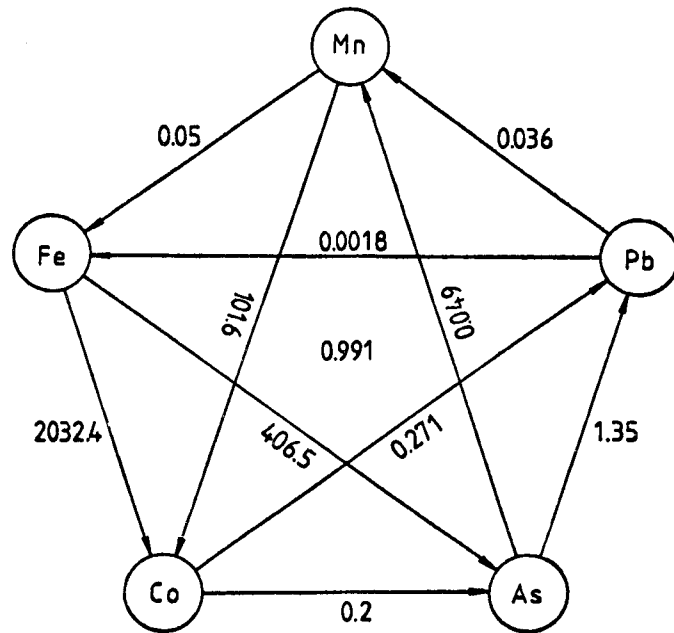
Dieses Verhalten spricht wiederum für einen echten physiologischen Effekt bei der Spurenelementaufnahme.

Tabelle 21: Ausgewählte Korrelationen in Pflanzen mit $R^2 \geq 0.8$

	Al	V	Mn	Co	As	Cs	Ba	Ce	Pb
Al	–	0.827	0.718	0.801	0.804	0.977	0.726	0.918	0.869
V	0.827	–	0.76	0.846	0.856	0.792	0.934	0.926	0.83
Mn	0.718	0.76	–	0.936	0.92	0.723	0.782	0.799	0.775
Co	0.801	0.846	0.936	–	0.988	0.801	0.84	0.912	0.841
As	0.804	0.856	0.92	0.988	–	0.795	0.868	0.892	0.876
Cs	0.977	0.792	0.723	0.801	0.795	–	0.661	0.904	0.811
Ba	0.726	0.934	0.782	0.84	0.868	0.661	–	0.787	0.794
Ce	0.918	0.926	0.799	0.912	0.892	0.904	0.787	–	0.919
Pb	0.869	0.83	0.775	0.841	0.876	0.811	0.794	0.919	–
MW	0.83	0.846	0.802	0.871	0.875	0.808	0.799	0.882	0.839

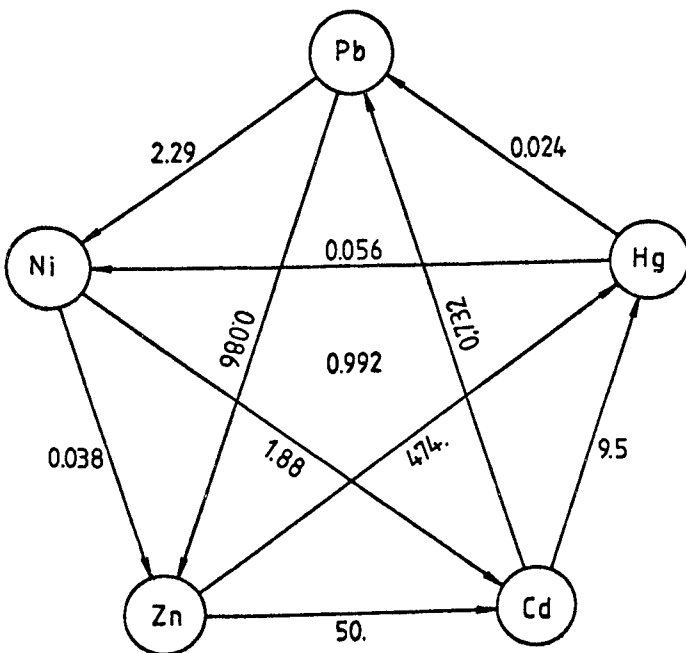
Tabelle 22: Geometrische mittlere Elementverhältnisse einiger Elementkombinationen in Aster tripolium mit Ausgleichgerade
 $Y = a \pm bX$.

Element- kombination	Ausgleichsgerade $Y = a \pm bX$	R^2	MW Elementver- verhältnis
Na/Br	$Y = -0.07 + 0.0107 X$	0.9466	104.4
Br/K	$Y = -440.3 + 584.3 X$	0.5087	0.0243
K/Ba	$Y = 1.67 - 0.043 X$	0.6884	1529.0
Ba/Al	$Y = 5.45 + 40.06 X$	0.7266	0.0114
Al/Sc	$Y = -0.037 + 0.53 X$	0.8928	4176.5
Sc/Rb	$Y = -0.067 + 0.051 X$	0.586	0.036
Rb/Cs	$Y = 3.365 + 15.4 X$	0.598	54.5
Cs/Cr	$Y = -0.057 + 0.048 X$	0.6465	0.029
Cr/Mn	$Y = 1.77 + 0.015 X$	0.4815	0.037
Mn/Fe	$Y = 9.73 + 0.029 X$	0.9118	0.058
Fe/Co	$Y = -792.4 + 3106.0 X$	0.9466	1964.6
Co/As	$Y = 0.212 + 0.177 X$	0.9889	0.256
As/Sb	$Y = -1.21 + 41.2 X$	0.6983	28.4
Sb/Sr	$Y = -0.036 + 0.0023 X$	0.7305	0.0017
Sr/Ni	$Y = 13.4 + 31.6 X$	0.8034	41.26
Ni/Cu	$Y = -0.315 + 0.136 X$	0.5763	0.11
Cu/Zn	$Y = 4.5 + 0.0813 X$	0.2573	0.25
Zn/Cd	$Y = 24.5 + 19.73 X$	0.6491	38.47
Cd/Hg	$Y = -0.24 + 16.66 X$	0.6938	14.07
Hg/Pb	$Y = 0.024 + 0.0144 X$	0.4304	0.03



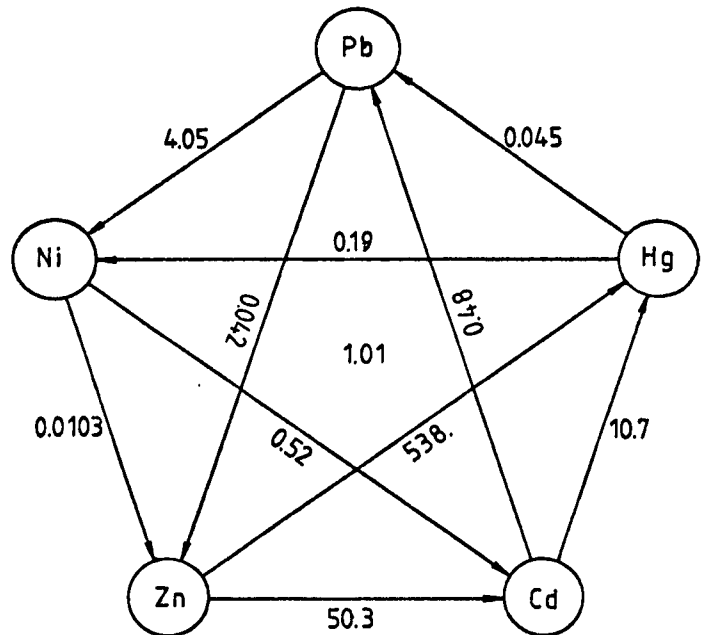
$A > B > D > C$

Wurzel



$D > A > B > C$

Wurzel



Blätter

Abb. 9: Geometrische Mittelwerte einiger Elementverhältnisse in Pflanzensegmenten mit Korrelationen $1 > R^2 > 0.75$ (Erläuterung siehe Text).

Weiterhin wurden Elementkombinationen ohne signifikante Wurzelkorrelation, wie Ni/Cd, Ni/Pb, Ni/Hg, Sc/Pb usw. auf Korrelation in den einzelnen Pflanzenteilen geprüft. Besonders in den Blüten, Saat und in den Blättern wurden hierbei häufig Korrelationen gefunden, die vor allem bei Elementkombinationen im Zusammenhang mit Ni im Unterschied zur Wurzel mit negativer Steigung verlaufen (antagonistische Effekte) (Severne, 1974). In Tabelle 46 im Anhang sind Regressionskoeffizienten und Steigungen einzelner Pflanzenorgane in einigen Elementkombinationen aufgetragen. Ni scheint in den oberirdischen Pflanzenteilen mit Cd, Hg, As und Sr in Konkurrenz zu stehen, ebenso wie Cr in den Blüten/Saat mit Cu und Hg sowie in den Trieben mit Co. Bemerkenswert ist ebenfalls die negative Steigung mit guter bis mäßiger Regression in allen Pflanzensegmenten der Elementkombination Se-Na (Sandstead 1981).

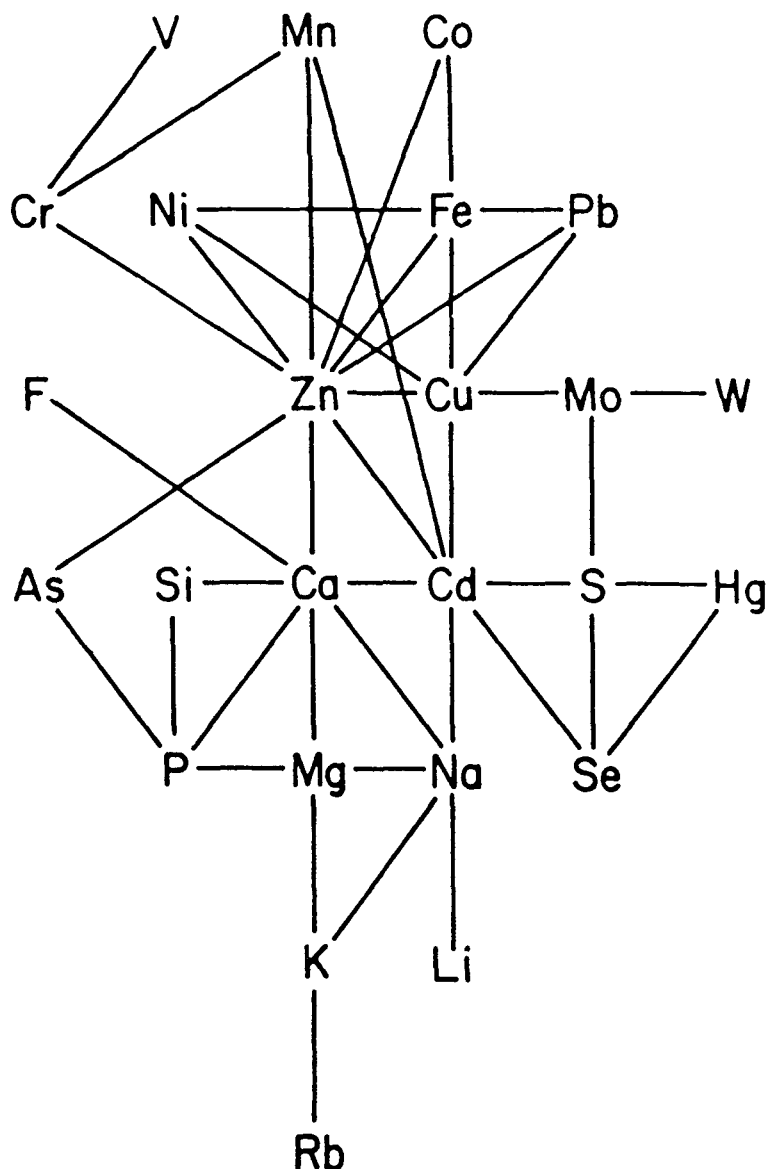


Abb. 10: Schematische Wiedergabe von Wechselwirkungen zwischen Elementen, die den Metabolismus in Pflanzen und Tieren beeinflussen können (Sandstead 1981)

6. Biochemische Trennmethode an Pflanzenextrakten

Um weitere Informationen über die Auswirkungen der standortabhängigen Schwermetallbelastung auf das biologische System der Pflanze zu erhalten, wurde mit den vorhandenen Möglichkeiten versucht, Pflanzenextrakte zu fraktionieren und darin mögliche Unterschiede im Spurenelementgehalt festzustellen. Als potentielle Bindungspartner für Spurenelemente gelten Aminosäuren (Cystin, Histidin), Porphyrine, Picolinsäure (Sandstead, 1980) und andere niedermolekulare Verbindungen, Hormone sowie die große Anzahl von Enzymen, Proteinen und deren Cofaktoren, die häufig Metallatome als katalytische Zentren beinhalten (Günther et al, 1974). Wenn Metalle spezifische Funktionen im Metabolismus der Pflanze erfüllen, sollten bei unterschiedlichem Gesamtgehalt auch Unterschiede bei organischen Liganden sichtbar sein. Da bisher jedoch nur für wenige Schwermetalle Bindungspartner im pflanzlichen Organismus identifiziert sind, stellt die Suche nach Spurenelementträgern neben den erheblichen analytischen Problemen der kleinen Mengen große Anforderungen an kontaminationsfreies und schonendes Verarbeiten der sehr empfindlichen biologischen Substanzen (Proteine). Die Charakterisierung spezifischer Liganden für Schwermetalle in biologischen Systemen ("speciation") verbindet hochempfindliche und präzise Analytik von Schwermetallen und biochemischer Substanzen im Ultraspurenbereich. Dieser relativ junge Arbeitsbereich beginnt bei der Erprobung der in Frage kommenden Techniken. Hinsichtlich dieser Fragestellung wurden erste Erfahrungen im Umgang mit der zweidimensionalen Dünnschicht- und Gaschromatographie zum Zwecke der Trennung von Aminosäuren und der Gelfiltration bzw. SDS-Acrylamid-Elektrophorese für höhermolekulare Verbindungen gesammelt. Von diesen vier Techniken scheint die Gelfiltration als sehr schonendes und sauberes Verfahren für die Trennung von hochmolekularen Pflanzeninhaltsstoffen (Proteine, Flavine, Nukleinsäuren etc.) als Vorbereitungsschritt für die Spurenelementanalyse am ehesten geeignet zu sein. Allerdings ist die Trennwirkung unter praktischen Bedingungen relativ gering, die Proben werden durch das Elutionsmedium stark verdünnt und die Trennung wird nicht nur durch das Molekulargewicht, sondern auch durch die Größe und räumliche Gestalt der Moleküle beeinflusst (Pharmacia Fine chemicals Communication: Gel Filtration Theory and Practice). Bezüglich dieser Probleme würde eine HPLC-Anlage Abhilfe schaffen, steht aber wegen der hohen Kontaminationsgefahr (unvermeidlicher Kontakt mit Edelstahl in den Pumpenköpfen und Kapillaren) für Spurenelementspezifizierung z. Z. nicht zur Verfügung.

Es wurden folgende Arbeiten durchgeführt:

6.1 Probennahme

Da freie Aminosäuren und Proteine aus frischen, ungetrockneten Pflanzen extrahiert werden sollten, wurde am 20.-21.08.1983 von Stroodorpepolder und Westerwaarde in den Morgenstunden, über das gesamte Marschgebiet verteilt, jeweils 8 kräftige Pflanzen *Aster tripolium* ausgegraben, am Probenahmeort gründlich von Erde und anhaftendem toten Pflanzenmaterial gereinigt und mit H_2O_{dest} gespült. Die Pflanzen wurden in Haarwurzeln, Rhizome, untere Stiele, obere Stiele, Blätter, Knospen, Blüten und Saat getrennt, ausgewogen und zu etwa gleichen Teilen in gereinigten Glasflaschen mit NH_4Ac -Puffer (pH = 6,2) bzw. absolutem Äthanol aufgegossen.

Tabelle 23: Frischgewichte von je 8 Pflanzen *Aster tripolium* von Stroodorpepolder und Westerwaarde.

Organ	Stroodorpepolder (g)	Westerwaarde (g)
Saat	110,0	430,0
Blüten	170,0	155,0
Knospen	40,0	73,0
Blätter	315,0	770,0
obere Stiele	410,0	1200,0
untere Stiele	465,0	820,0
Rhizome	125,0	350,0
Wurzeln	50,0	215,0
Summe	1685,0	4013,0

Blüten und Saat wurden nachträglich am 24.-25.09.1983 ebenfalls von 8 ausgewachsenen Pflanzen an der gleichen Stelle gesammelt, da diese Spezies zu dem frühen Zeitpunkt noch nicht blühte. Alle Proben wurden bis zur Verarbeitung im Kühlschrank bei 4 °C gelagert.

Obwohl die beiden Salzmarschwiesen nur ca. 10 km auseinander liegen (siehe Abb. 7), erkennt man doch deutliche Unterschiede im Wuchs dieser Spezies (siehe A.J. Gray 1974, Valiela und Teal 1974). Während an der Osterschelde eine Pflanze im Mittel 210,6 g wiegt, erreichen die Pflanzen aus der Westerschelde im Mittel das 2,4-fache Gewicht von 501,6 g. Untersuchungen zu diesem lange bekannten Phänomen wurden bereits 1972 von Jeffries (1972) und Gray (1974) an derselben Spezies (*Aster tripolium*) durchgeführt, wobei an genotypischen Unterscheidungsmerkmalen wie Größen- und Gewichtsverteilung der Saat eine grobe Klassifizierung versucht wurde. Der Versuch, eine Erklärung eklatanter Unterschiede im Lebenszyklus von *Aster tripolium* in praktisch benachbarten Salzwiesen auf unterschiedliche "Vermehrungsstrategien" (Vermeidung von genetischem Austausch durch verschiedene Fruchtreifezeiten) zurückzuführen (Gray 1974) kann hier nicht unternommen werden, wohl aber lassen sich einige Umwelteinflüsse angeben, die für die Beobachtungen ausschlaggebend sein könnten.

Wie man an dem Verhältnis Blüten/Saat erkennt, liegen die Westerwaardewiesen klimatisch begünstigter: die Pflanzen dort waren bereits weiter entwickelt als ihre östlichen Vertreter. Möglicherweise ist dies auf unterschiedliche mittlere Wassertemperaturen im belasteten Westerschelde- und weniger belasteten Osterscheldeböden zurückzuführen. Ein weiterer Faktor für die unterschiedliche biologische Produktivität der beiden Marschwiesen könnte im unterschiedlichen Salzgehalt des Bodens (siehe Tabelle 32-35) zu finden sein. Da *Aster tripolium* nach Baumeister und Schmidt (1962) in etwa 1 %-iger Salzlösung optimal gedeiht, scheint der mittlere Na-Gehalt der Stroodorpolderstandorte von 1,98 % gegenüber 1,18 % der Westerwaarde das Wachstum dieser Spezies eher zu behindern (Osmotischer Stress, latenter Wassermangel sowie geringe Nährstoffzufuhr (Cooper A. 1982)). Besondere Beachtung verdient außerdem die überproportionale Ausprägung der Wurzeln und Rhizome. Da die Oberfläche etwa quadra-

empfindlichen "Silver staining" keinen Hinweis auf Protein. Trotz der weiterhin ungeklärten Natur dieser mit Alkohol extrahierten, hochmolekularen Substanzen wurden die Eluate von Rhizom Ost bzw. West für die Spurenelementanalyse mit der INAA vorbereitet.

6.4 Spurenelementanalyse in ausgewählten Fraktionen der Gelfiltration äthanolischer Pflanzenextrakte

Das Eluat der Gelfiltration wurde in Polyäthylengefäßen zu je 4 ml aufgefangen. Der Inhalt dieser Gefäße (140 Stück pro Durchlauf) wurde im Exsiccator über CaCl_2 unter mildem Vakuum in ca. 48 h getrocknet. Da die Wurzel (Haarwurzel + Rhizom) bei der Gesamtspurenelementanalyse die höchsten Gehalte aufwies, wurden die Fraktionen von Rhizom Ost bzw. West zur Spurenelementanalyse verwendet. Je 35 Fraktionen wurden anhand der UV-Spur der Elutionsprofile ausgewählt, einzeln in gereinigte Quarzampullen gespült, wieder getrocknet, abgeschmolzen und für 24 h mit $5 \times 10^{13} \text{ N/cm}^2 \text{ sec}$ bestrahlt. Nach 3 - 5 d erfolgte die erste Messung zur Bestimmung von ^{24}Na , nach ca. 14 d Abklingzeit wurden die Proben erneut, diesmal mit Comptonreduzierung für 10 - 50 000 sec gemessen. Da die getrockneten Rückstände in den Quarzampullen in der Mehrzahl zu nicht wägbaren Ausbeuten führten ($< 0,1 \text{ mg}$), wurde bei der Berechnung der Gehalte das Gewicht der Quarzampulle (1,0 - 1,5 g) zugrunde gelegt, und je Bestrahlung eine Blankampulle mitverarbeitet. Blindwerte wurden entsprechend der jeweiligen Ampullengewichte subtrahiert. Aus den Tabellen 24-25 im Anhang ersieht man, daß es in der Spurenelementverteilung über den Fraktionierungsbereich von Fraktion 20 bis 130 deutliche Maxima gibt, die sich größtenteils auch bei maximaler UV-Absorption der Elutionsprofile befinden. In Abb. 11 und 12 sind die bestimmbarsten Spurenelemente Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Sb, Sc und Au am Ort ihrer höchsten Konzentration in die UV-Spur eingetragen. Dieses qualitative Bild der Spurenelementverteilung zeigt, daß auch durch äthanolische Extraktion potentielle "Schwermetalliganden" durch Gelfiltration getrennt werden können und daß Spurenelemente in diesen geringen Probenvolumina mit Hilfe der Comptonunterdrückten, instrumentellen NAA bis in den ng/g-Bereich bestimmbar sind (Woittiez 1984).

6.3 Gelfiltration mit Sephacryl S-200

Die Gelfiltration von makromolekularen Substanzen wird seit etwa 20 Jahren zur Fraktionierung von Enzymen, Polysacchariden, Nukleinsäuren und Proteingemischen mit Erfolg angewandt, und wurde in jüngster Zeit als Trennungsgang vor der Spurenelementanalyse hauptsächlich für Körperflüssigkeiten benützt (Gardiner et al. 1984; Woittiez, 1984). Als stationäre Phase bei dieser Art von Chromatographie werden synthetische Gele aus Agarose oder Dextran mit kontrollierter Quervernetzung benützt, die aufgrund ihrer Porengröße auf Makromoleküle eine Art Siebeffekt ausüben. Die Größe der Poren ist für den wirksamen Fraktionierungsbereich verantwortlich. So besitzt z. B. Sephacryl S-200 (Pharmacia Fine Chemicals), das hier verwendete Medium, einen wirksamen Fraktionierungsbereich von 5×10^3 - $2,5 \times 10^5$ molekularen Massen (Dalton). Dieses Gel wurde besonders wegen seiner chemischen Stabilität, des Reinheitsgrades, des relativ niedrigen molekularen Trennbereiches und der Möglichkeit gepufferte Lösungen und äthanolische Extrakte gleichermaßen verarbeiten zu können ausgesucht. Das vorgequollene, entlüftete (Wasserstrahlpumpe, vorsichtiges Aufschlännen) Gel wird in die völlig aus Kunststoff bestehende, gereinigte Säule (1 m Länge, 2,5 cm Innendurchmesser) gefüllt, ohne daß Luftblasen eingefangen werden. Über eine Kreislumpumpe (peristaltic pump, LKB) wird mehrere Stunden lang Elutionsmittel (NH_3Ac -Puffer oder Äthanol/ H_2O 1:1) unter Arbeitsdruck (0,25 ml/min) durchgeleitet, bis sich eine konstante Füllhöhe einreguliert hat. Nun wird unter Vermeidung von Luftblasen eine Probe (1-10 ml) auf das Gelbett aufgetragen. Die Pumpe drückt das Eluat mit konstanter Flußrate in Portionen von 4 ml in gereinigte Polyäthylengefäße die ein automatischer Probenwechsler nachschiebt. Zwischen Säulenauslauf und Probenwechsler ist ein UV-Transmissionsmonitor (LKB 2138 Uvicord S, 280 nm) eingeschaltet, der einen Schreiber ansteuert. Die Schreiberspuren ist ein qualitatives Abbild der UV-aktiven Substanzen, die auf der Säule nach Molekülgröße und -gestalt getrennt wurden. Die äthanolischen Extrakte der Pflanzensegmente wurden ohne weitere Verarbeitungsschritte (nach Verdünnen mit H_2O 1:1) diesem Verfahren unterworfen. Die erhaltenen UV-Spuren der Eluate von Oster- und Westerscheldepflanzenorganen, normiert auf Extrakte von 1 g Frischgewicht, sind in Abb. 88 im Anhang einander gegenübergestellt.

Der vertikale Verlauf der Elutionsprofile von der Wurzel bis zur Saat zeigt charakteristische Veränderungen, die bei den Pflanzen von beiden Standorten vergleichbar verlaufen. Die grobe Einteilung in hoch-, mittel- und niedrigmolekulare Substanzen erlaubt bereits eine Charakterisierung von deutlichen Unterschieden zwischen den Pflanzenorganen und zwischen den Extrakten von beiden Standorten (siehe Abb. 88).

- Im allgemeinen wird aus den "östlichen" Pflanzen mehr Substanz als aus den "westlichen" extrahiert.
- In Wurzel, Rhizom und Stengel befinden sich eher Substanzen mit niedrigem bis mittlerem Molekulargewicht.
- In den Blättern dominieren Substanzen mit hohem Molekulargewicht, die in den Knospen fast ausschließlich und in großer Menge vorhanden sind.
- Die Blüten zeigen eine Vielzahl von Peaks über das gesamte Elutionsprofil verteilt und
- in der Saat herrscht mittleres Molekulargewicht vor.
- Unterschiede zwischen den beiden Standorten machen sich in leichten Lageverschiebungen der Peaks (Vergleich: Rhizom Ost bzw. West) und den relativen Intensitäten bemerkbar.

Da nur einige wenige lipidlösliche Proteine bekannt sind erhebt sich die Frage, ob bei der Anzahl der erhaltenen Peaks durch die Behandlung mit Äthanol neben Proteinen nicht auch hochmolekulare Nukleinsäuren, Flavine, Fettsäuremycelen und ähnliches extrahiert wurden. Da alle diese Substanzen chromophore Gruppen enthalten (Doppelbindungen, aromatische Reste, $C=O$ bzw. NH_2 -Gruppen mit ungepaarten Elektronen) kann aufgrund der UV-Absorption bei 280 nm keine Unterscheidung getroffen werden. Coomassie Brilliant Blue färbt das Eluat, wie es für Proteine beschrieben wird, kräftig an, aber die Hydrolyse der getrockneten Produkte ergibt im Gaschromatographen keine für Proteine üblichen Aminosäuremuster sondern es erscheint ein einzelner dominanter Peak, der keiner proteinogenen Aminosäure zugeordnet werden kann. Die Elektrophorese, ebenfalls auf die Gelfiltrationseluat angewandt ergibt im für den Proteinnachweis sehr

empfindlichen "Silver staining" keinen Hinweis auf Protein. Trotz der weiterhin ungeklärten Natur dieser mit Alkohol extrahierten, hochmolekularen Substanzen wurden die Eluate von Rhizom Ost bzw. West für die Spurenelementanalyse mit der INAA vorbereitet.

6.4 Spurenelementanalyse in ausgewählten Fraktionen der Gelfiltration äthanolischer Pflanzenextrakte

Das Eluat der Gelfiltration wurde in Polyäthylengefäßen zu je 4 ml aufgefangen. Der Inhalt dieser Gefäße (140 Stück pro Durchlauf) wurde im Exsiccator über CaCl_2 unter mildem Vakuum in ca. 48 h getrocknet. Da die Wurzel (Haarwurzel + Rhizom) bei der Gesamtspurenelementanalyse die höchsten Gehalte aufwies, wurden die Fraktionen von Rhizom Ost bzw. West zur Spurenelementanalyse verwendet. Je 35 Fraktionen wurden anhand der UV-Spur der Elutionsprofile ausgewählt, einzeln in gereinigte Quarzampullen gespült, wieder getrocknet, abgeschmolzen und für 24 h mit $5 \times 10^{13} \text{ N/cm}^2 \text{ sec}$ bestrahlt. Nach 3 - 5 d erfolgte die erste Messung zur Bestimmung von ^{24}Na , nach ca. 14 d Abklingzeit wurden die Proben erneut, diesmal mit Comptonreduzierung für 10 - 50 000 sec gemessen. Da die getrockneten Rückstände in den Quarzampullen in der Mehrzahl zu nicht wägbaren Ausbeuten führten ($< 0,1 \text{ mg}$), wurde bei der Berechnung der Gehalte das Gewicht der Quarzampulle (1,0 - 1,5 g) zugrunde gelegt, und je Bestrahlung eine Blankampulle mitverarbeitet. Blindwerte wurden entsprechend der jeweiligen Ampullengewichte subtrahiert. Aus den Tabellen 24-25 im Anhang ersieht man, daß es in der Spurenelementverteilung über den Fraktionierungsbereich von Fraktion 20 bis 130 deutliche Maxima gibt, die sich größtenteils auch bei maximaler UV-Absorption der Elutionsprofile befinden. In Abb. 11 und 12 sind die bestimmmbaren Spurenelemente Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Sb, Sc und Au am Ort ihrer höchsten Konzentration in die UV-Spur eingetragen. Dieses qualitative Bild der Spurenelementverteilung zeigt, daß auch durch äthanolische Extraktion potentielle "Schwermetalliganden" durch Gelfiltration getrennt werden können und daß Spurenelemente in diesen geringen Probenvolumina mit Hilfe der comptonunterdrückten, instrumentellen NAA bis in den ng/g-Bereich bestimmbar sind (Woittiez 1984).

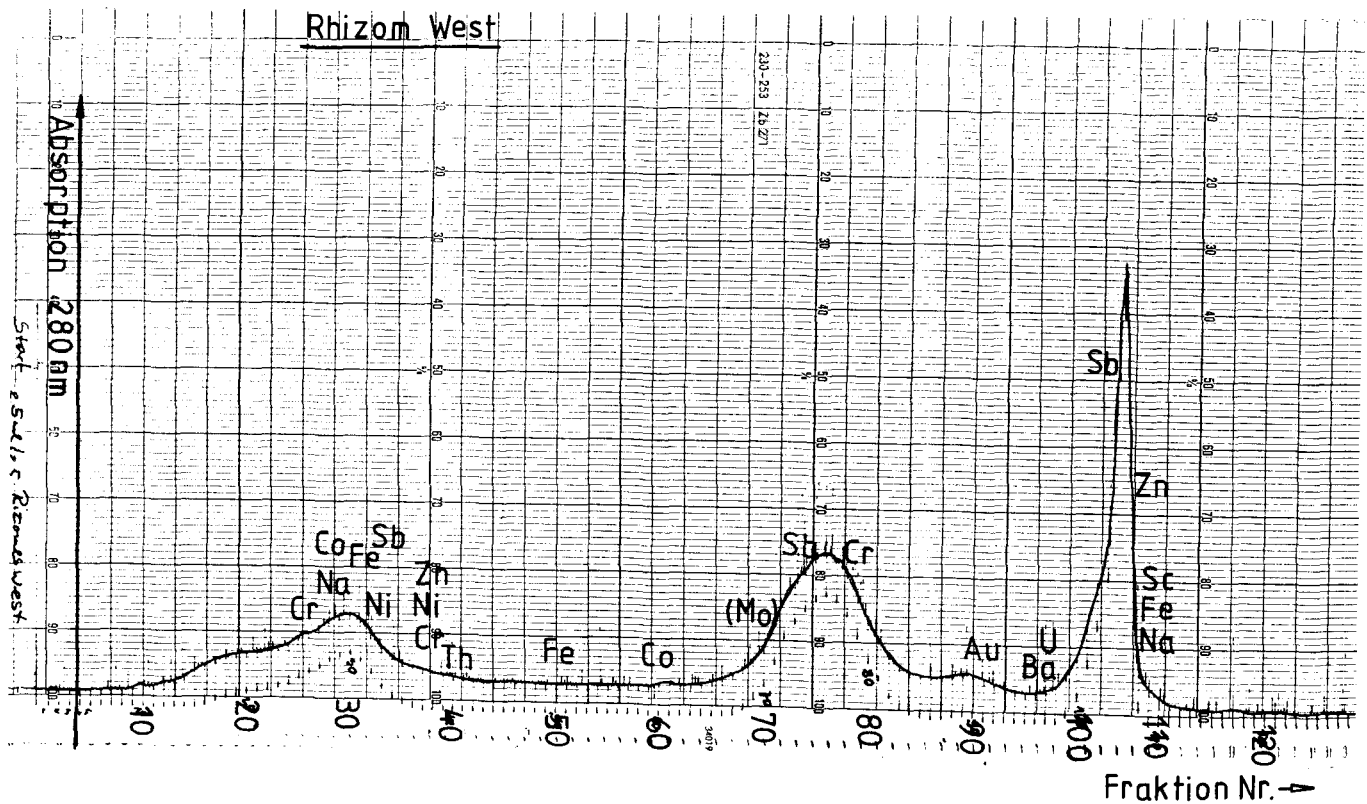
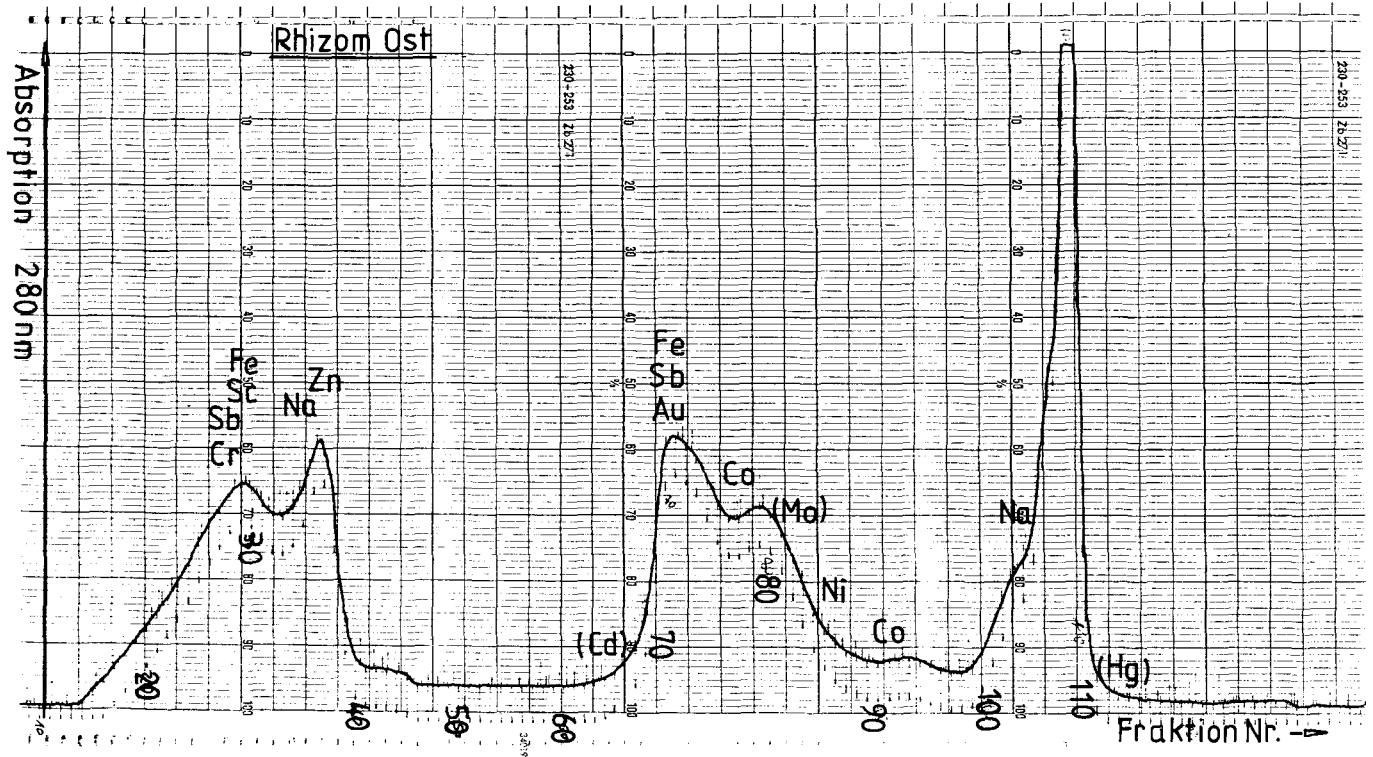


Abb. 11 + 12: Spurenelementverteilung im Eluat der Gelfiltration äthanolischer Extrakte der Rhizome Ost und West.
UV-Absorption = 280 nm, Konzentrationen siehe Tab. 24 + 25.

Obwohl das Elutionsprofil von Rhizom "West" bei gleicher Verarbeitung etwa nur 1/3 der Substanzmenge von Rhizom "Ost" ausweist, liegen die maximalen Konzentrationen der Spurenelemente Fe, Co, Ni, Zn, Sb und Au erheblich über den vergleichbaren Gehalten im Osten. Eine Vertiefung dieser ersten Ansätze mit Hilfe der inerten Ti-HPLC wird zu quantitativen Aussagen über die Verteilung von metallspezifischen Liganden in biologischen Flüssigkeiten führen.

Leider ist es nicht möglich, eine direkte Beziehung zu den Gesamtgehalten herzustellen (Einzelpflanze - gepoolte Pflanzen, Wurzel insgesamt - Haarwurzel, Rhizom getrennt), aber aufgrund dieser deutlichen Unterschiede im Spurenelementgehalt der äthanolischen Extrakte scheint eine genauere Untersuchung zum Zwecke der Überwachung von Umweltbelastung lohnenswert. Vor allem ist für die Spezifikation der Bindungspartner von Schwermetallen im pflanzlichen Organismus eine Fraktionierung der organischen Bestandteile vor der Spurenelementbestimmung unter kontaminationsfreien Bedingungen mit dieser Technik prinzipiell möglich (Woittiez, 1984) und sollte auch im Hinblick auf die Aufgaben der Umweltprobenbank genutzt werden.

7. Diskussion - Schlußfolgerungen

Ist *Aster tripolium* eine akkumulierende Pflanze für bestimmte Elemente und läßt sich Schwermetallbelastung mit ihrer Hilfe empfindlicher nachweisen als durch die Bodenanalyse?

Um diese Frage zu beantworten seien die prozentualen Abweichungen der mittleren Bodengehalte von Westerwaarde zu Stroodorpepolder denen der mittleren Pflanzengehalte gegenübergestellt. Wie aus Abb. 13 und 14 hervorgeht, bewegen sich die standortabhängigen Schwankungen der Spurenelementgehalte in den Pflanzen in sehr viel engeren Grenzen als dies bei den Böden der Fall ist.

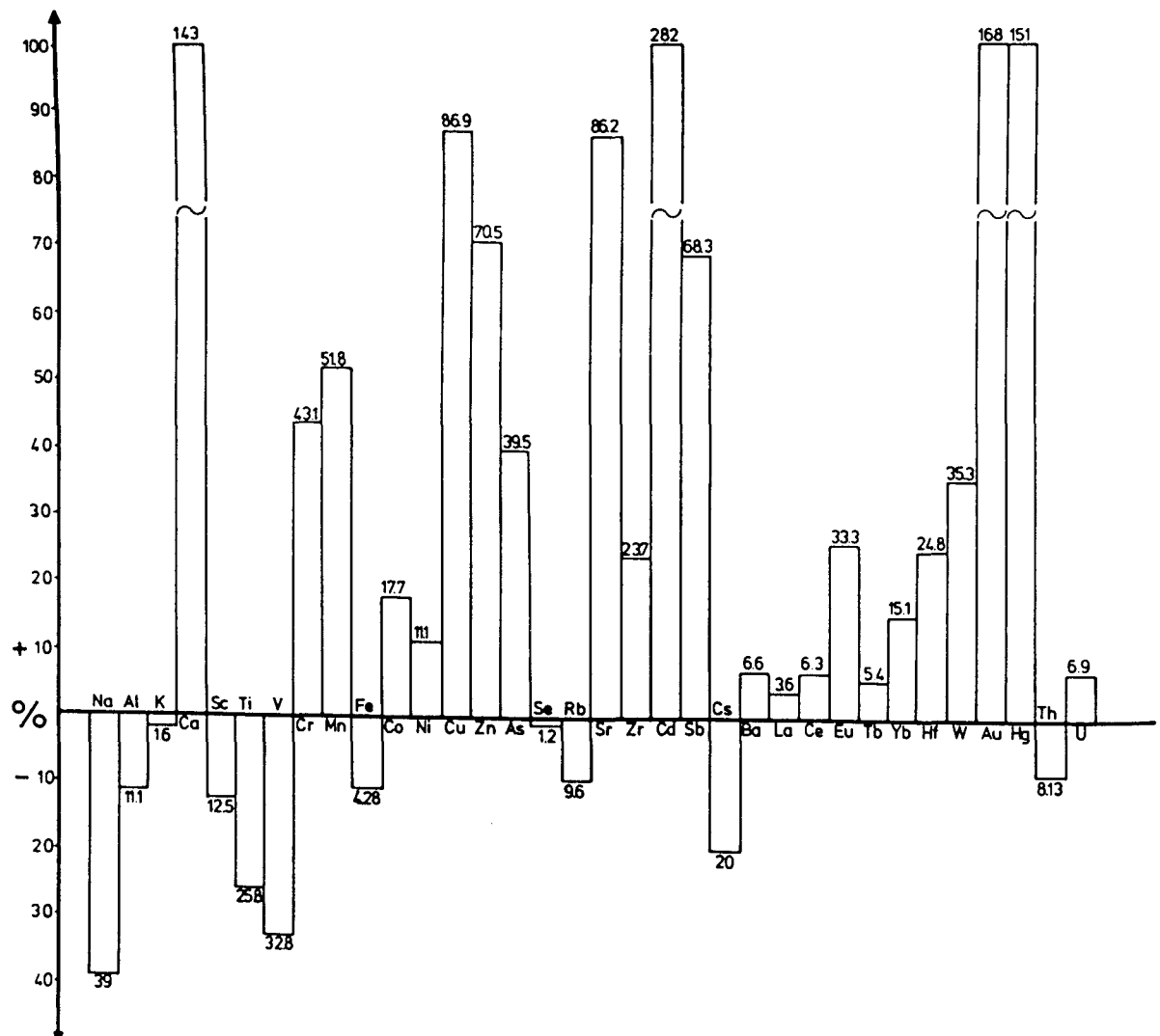


Abb. 13: Prozentuale Abweichung der Bodengehalte in Westerwaarde von Stroodorpepolder (Mittelwerte).

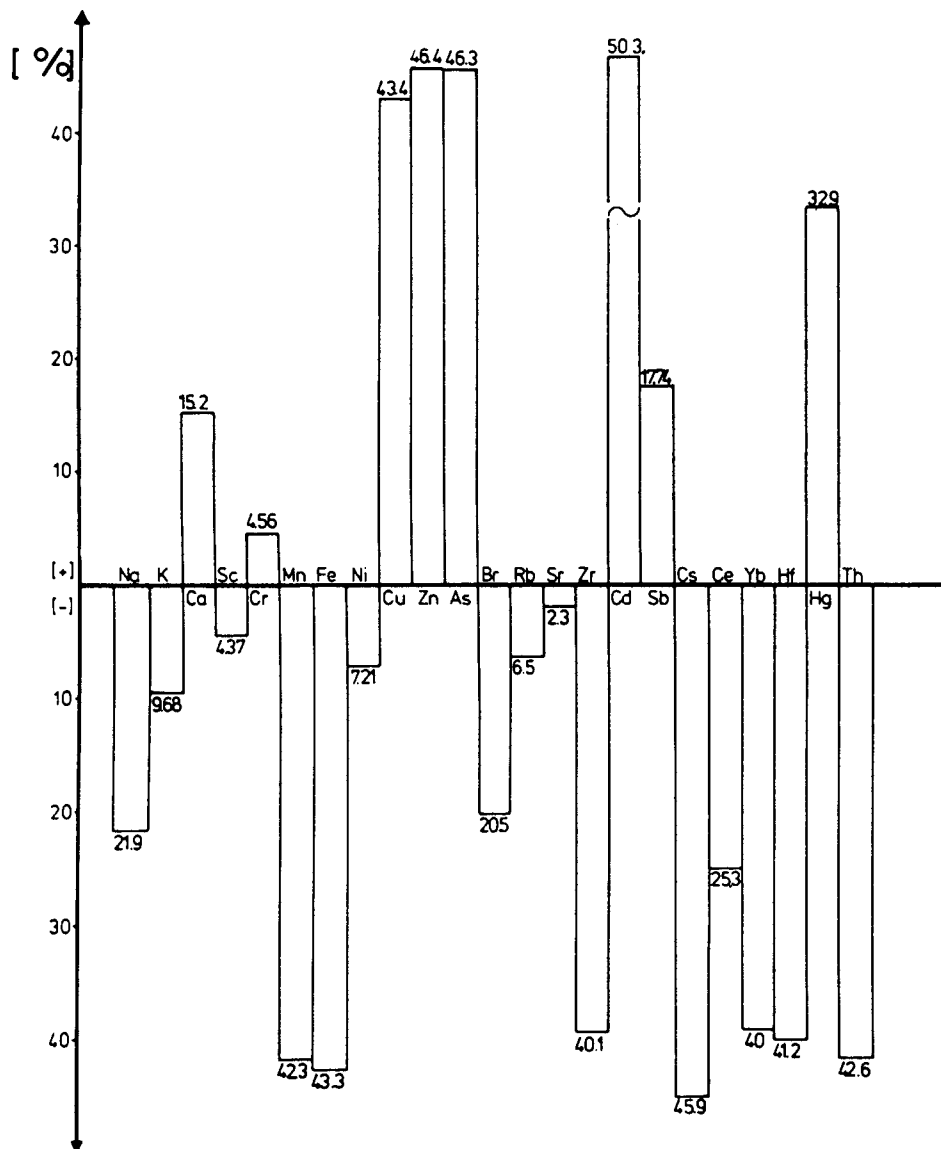


Abb. 14: Prozentuale Abweichung der Pflanzengehalte in Westerwaarde von Stroodorpepolder (Mittelwerte).

Interessanterweise nehmen die "östlichen" Pflanzen prozentual mehr K, Mn, Co, Fe, Ni und Sc (möglicherweise seltene Erden und Th) auf als die im Westen mit zum Teil erheblich höherem Angebot. Die Elemente Ca, Cr, Cu, Zn, As, Cd, Sb und Hg werden bei erhöhtem Angebot auch stärker aufgenommen; aber dies steht in keiner ersichtlichen Proportionalität. Diese Elemente werden, bis auf As und Cd, in weit geringerem Maße aufgenommen als es den reinen Bodengehalten entspricht, wobei eventuelle unterschiedliche Löslichkeiten (Bioverfügbarkeit) unberücksichtigt blieben. Auffällig

stark wird Sr im Boden zurückgehalten. Obwohl das Angebot im Westerscheldeboden etwa 90 % gegenüber dem Osterscheldeboden erhöht ist, befinden sich etwa gleiche Gehalte (2,3 % + Ost) in den Pflanzen. Bei Berücksichtigung eines kleinsten instrumentell bedingten Fehlers von 5 % kann man Sc, Cr, eventuell Rb und Sr als "vom Bodengehalt unbeeinflusst" einstufen. Cu, Zn und As wird etwa zu gleichen Teilen aufgenommen, obwohl das Überangebot im Boden in dieser Reihenfolge sinkt. Man könnte daraus schließen, daß die Bioakkumulation in umgekehrter Reihenfolge sinkt, As also gegenüber Cu bei dieser Pflanze in Umweltbelastungsstudien die größere Aufmerksamkeit verdient. Cd ist neben As das einzige in dieser Studie bestimmte Element, das prozentual stärker aufgenommen wird, als es dem Mehrangebot im westlichen Boden entspricht (Faktor 1,78). Veränderungen in der Cadmiumbelastung bestimmter Gebiete kann also durch die Pflanzenanalyse von *A. tripolium*, speziell der oberen Blätter, etwa doppelt so empfindlich registriert werden als es durch die reine Bodenanalyse geschieht (siehe Beeftink et al. 1982).

7.1 Diskussion der Möglichkeit eines "artspezifischen Fingerprint" anhand der individuellen Spurenelementverteilung

Die vier in dieser Studie untersuchten Exemplare der Spezies *Aster tripolium* von zwei unterschiedlichen Standorten ergeben einen ersten Hinweis auf die mittlere Elementverteilung in dieser Pflanze, die sicherlich noch besserer statistischer Absicherung bedarf. Jedoch dürften sich, bei Berücksichtigung der gefundenen konstanten Proportionen, auch bei weiteren Untersuchungen keine allzugroßen Veränderungen der Verhältnisse der Elemente zueinander einstellen. Deshalb sollte die Elementfolge bei Auftragen abnehmender logarithmischer Gehalte, wie in Abb. 15 dargestellt, für diese Art ein relativ konstantes Erkennungsmerkmal sein. Tatsächlich bemerkt man beim Vergleich der individuellen Gehalte (Abb. 74-77) im Anhang mit dem mittleren Gehalt aus Abb. 15 höchstens Vertauschungen zweier Elemente, nur bei Pflanze D (As, Ni, Cd) die Verschiebung eines Elementes um zwei Plätze. Dagegen tauchen bei dieser Darstellungsweise für die beiden KFA-Kontrollmaterialien Pappelblätter und Algen entscheidende Verschiebungen der Elementfolge auf. Ebenso läßt sich der Belastungsgrad der individuellen Pflanzen A, B, C und D im Vergleich zum Mittelwert recht deutlich ablesen.

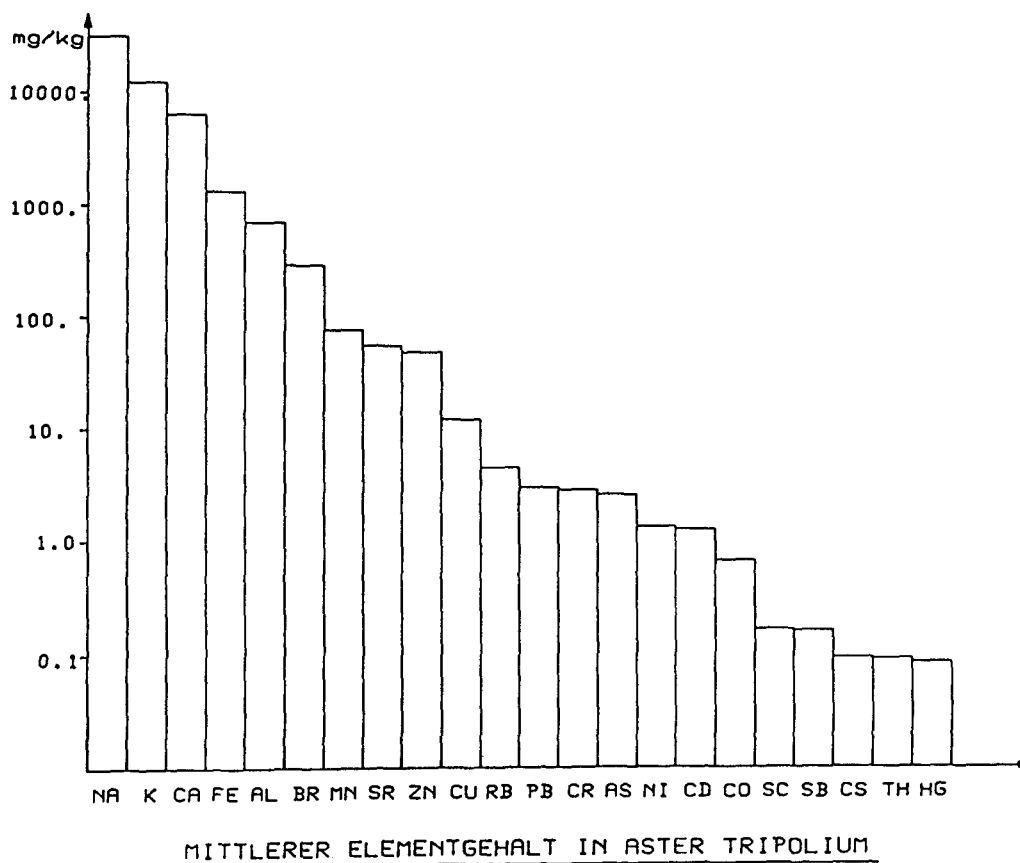


Abb. 15: Verteilung der Spurenelemente in *Aster tripolium* in logarithmischer Darstellung.

Allerdings wird die Darstellung beim Überstreichen von 7 bis 8 Größenordnungen der unterschiedlichen Konzentrationen in der logarithmischen Form etwas undeutlich. In biologischen Systemen dürfte die Konzentrationsangabe der Spurenelemente in **molekularen Einheiten**, unter Berücksichtigung ihrer physiologischen Funktionen, gegenüber dem Relativgehalt in mg/kg (ppm) größere Aussagekraft haben. Deshalb wurden die Relativgehalte ins Verhältnis zur jeweiligen Molmasse gesetzt:

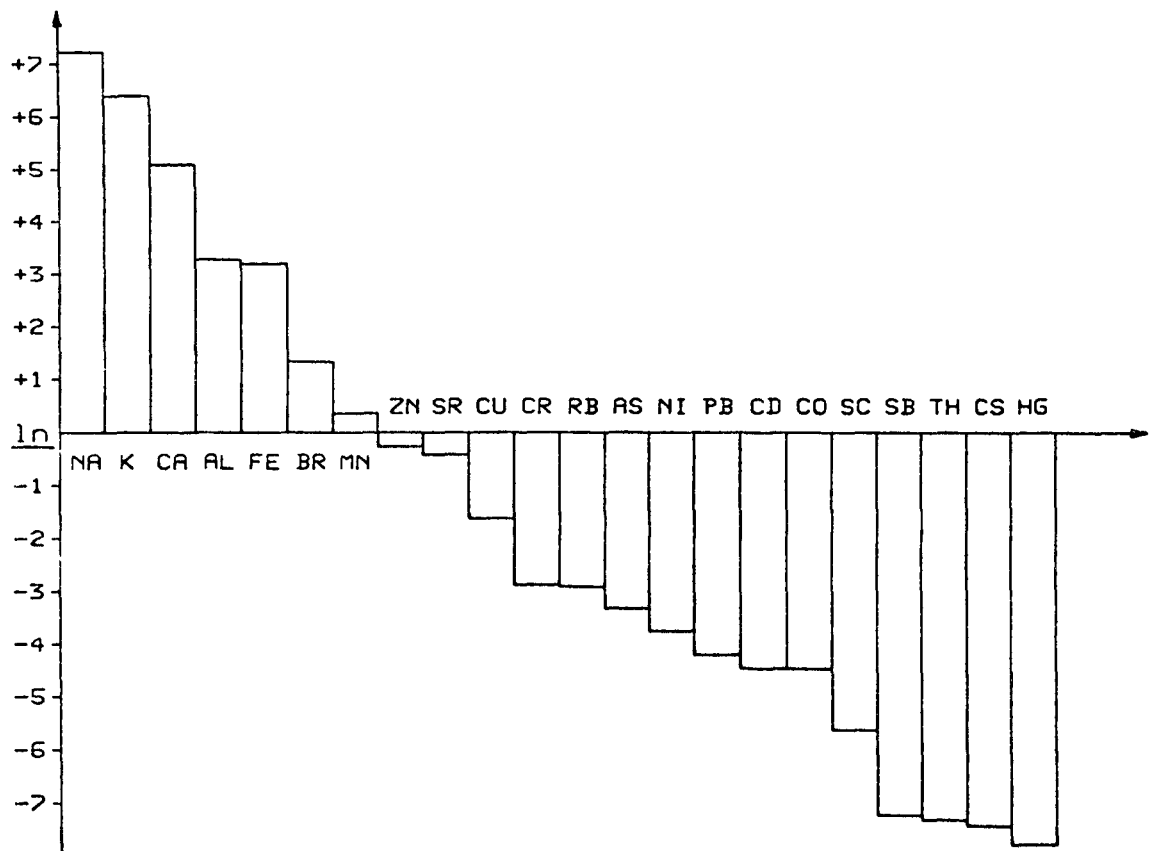
$$n_i = \frac{m_i}{M_i} [\mu\text{Mol}] \quad (8)$$

m_i = Relativgehalt in mg/kg

M_i = Molmasse bezogen auf ^{12}C , (Cotton, Wilkinson 1976)

n_i = Molzahl

Man erhält so die Molzahl (Fitzer und Fritz, 1975), von der sich zwanglos der natürliche Logarithmus bilden läßt, und die durch einfache Umrechnung wieder zur gewohnten Konzentrationsangabe zurückverwandelt werden kann. Durch das Einbeziehen der Molmassen ergeben sich gegenüber der Darstellung von Abb. 15, wie man im Vergleich mit den sinkenden Molzahlen aus Abb. 16 ersieht, einige Verschiebungen.



μ -molale Konzentrationen in "Aster tripolium"

Abb. 16: Molzahlendarstellung ($\times 10^{-6}$) der Spurenelementgehalte in Aster tripolium (Mittelwerte).

So rückt z. B. Al vor Fe, Zn vor Sr, Cr vor Rb und Pb rückt drei Plätze zurück, hinter As und Ni. Um zu zeigen, daß diese Darstellungsweise tatsächlich als artspezifischer Fingerprint verwendbar ist, wurden in die Darstellung der Einzelpflanzen (Abb. 78-81) wiederum das Muster der gemittelten Molzahlen in Form der punktierten Linie eingetragen. Es ergeben sich nur geringfügige Unterschiede, wobei eine Abweichung in positiver Richtung mit einem Mehr an Gehalt, in negativer Richtung mit entsprechend geringerem Relativgehalt gleichzusetzen ist. Dies ist besonders bei Cd deutlich zu sehen. In den Abb. 82-83 im Anhang sind die Kontrollmaterialien Pappelblätter und Algen in der gleichen Weise dargestellt. Hier ergeben sich ganz gravierende Unterschiede zur mittleren Molzahl in *Aster tripolium*. Es lassen sich also in dieser Form individuelle Belastungen ebenso deutlich erkennen, wie gewisse Ähnlichkeiten oder Unterschiede (z. B. Na, K bzw. Sb, Hg) im Spurenelementgehalt verschiedener Spezies. In den Abb. 84 und 87 im Anhang sind die Fingerprints der Probenbankmaterialien Pappelblätter, Algen, Klärschlamm und Boden I mit allen bisher bestimmten Elementen aufgetragen.

Diese Darstellung hat den Vorzug, bei der elektronischen Datenverarbeitung in einfacher Weise zur Charakterisierung bestimmter Indikatororganismen verwendet werden zu können. Natürlich werden Fingerprints dieser Art verlässlicher, je mehr Elemente in den direkten Vergleich einbezogen werden, da sie dann neben den potentiell anthropogen in die Umwelt eingeschleppten Elementen (Übergangselemente, Cd, Hg, Pb etc) auch Elemente wie Rb, Sc, Seltene Erdelemente usw. enthalten, die geochemisch bzw. physiologisch mit unverändertem Gehalt vorliegen sollten. Bei den derzeitigen Bestrebungen einer Totalcharakterisierung bestimmter Referenzmaterialien anhand der Elementzusammensetzung könnte in dieser Art ein "Spurenelementpass" für biologische und andere Probenbankmaterialien geschaffen werden, der es erlaubt, individuelle und artspezifische Belastungen anzuzeigen, aber auch unterschiedliche Materialien "auf einen Blick" zu charakterisieren.

7.2 Varianzanalyse

Zur Absicherung der in Abschnitt 5.2.2 vertretenen These der pflanzlichen Spurenelementaufnahme in konstanten Elementverhältnissen wurden die Daten im Zentralinstitut für angewandte Mathematik (ZAM) mit dem statistischen Programmpaket SAS (Statistical Analysis System) einer Varianzanalyse unterworfen. Ausgehend von einem mathematischen Modell wurden die Logarithmen der Elementverhältnisse in den Wurzeln und den oberirdischen Pflanzenteilen (ohne Stengel) auf signifikante Einflüsse der Pflanzenteile oder des Gebietes (Standort A, B bzw. C, D) oder der Teile x Gebiet geprüft. Natürlich können andere Einflüsse wie das Alter der Pflanzen, Wurzelvolumen, Blattoberfläche etc. ebenfalls eine Rolle spielen. Dies konnte jedoch bei der geringen Anzahl der Wiederholungsmessungen (oder Messpunkte = 4) nicht berücksichtigt werden. Ebenso ist beim Einfluß des Gebietes nicht der gemessene Gehalt im Boden berücksichtigt, sondern es wird nur nach signifikanten Unterschieden zwischen Pflanzen A, B und C, D gefragt.

Ob diese Unterschiede positiv oder negativ oder überhaupt nicht zu den Bodengehalten korrelieren, wird durch diesen statistischen Test nicht beantwortet. Alle Pflanzenteile zusammengekommen (Wurzel, junge Triebe, obere Blätter, Blüten/Saat) ergeben bei 220 geprüften Elementkombinationen 87 mal Signifikanz zu $p = 0,001 - 0,0001$, 51 mal $p = 0,01 - 0,001$ und 31 mal $p = 0,1 - 0,01$ für den Einfluß der Pflanzenteile, während die Wurzelverhältnisse allein nur 7 mal mit Signifikanz $p = 0,01 - 0,001$ (**) und 58 mal mit $p = 0,1 - 0,01$ (*) auf einen Einfluß des Gebietes schließen lassen. Wie aus Abb. 17 hervorgeht, ergeben sich interessanterweise Gebietseinflüsse auf das Wurzel-Elementverhältnis gehäuft für Elementkombinationen mit Mn, Fe, Co und mit As, Cd, Hg (siehe Punkt 1-3 bei der Besprechung der Aufnahmefaktoren, Tab. 18). Wenn man nun die gemessenen Gehalte der essentiellen Spurenelemente Mn, Fe und Co anhand der Abb. 18-38 im Anhang einsieht, stellt man fest, daß für diese Elemente die Wurzelwerte der Pflanzen A und B erheblich über den Gehalten der Pflanzen C und D liegen, obwohl im Boden die Situation eher umgekehrt oder ausgeglichen ist. Die Verhältnisbildung zu anderen Elementen wird daher eher zu negativer Korrelation mit den Bodenwerten führen. Für As, Cd und Hg, die in

	Na	K	Ca	Sc	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Cd	Sb	Cs	Ce	Yb	Hg	Pb	Th
Na						X	X	X							X							
K						X	X								X							
Ca																						
Sc					X		X															
Cr					X	X	X					X	X									X
Mn							X	X	X	X	X		XX	X	X					X		
Fe							X	X	X	X	X	X	X	X	XX		X			X	XX	X
Co							X	X	X	X	X	X	X	X	XX					X	X	
Ni											X	X			X							
Cu															X							
Zn												X			X					X		
As												X	X	X	XX					XX		
Rb															X					X		
Sr															X					X	X	
Cd															X		X	X		X	X	X
Sb																						
Cs																						
Ce																				X		
Yb																				X		
Hg																					X	X

Abb. 17: Signifikante Gebietseinflüsse auf das Wurzel-Elementverhältnis bei *Aster tripolium* (x p = 0.1 - 0.01, xx p = 0.01 - 0.001).

Tabelle 11 als am stärksten in Westerwaarde belastet (I_{geo}-Klasse 3) ausgewiesen wurden, stimmt der Trend im Boden gut mit den gefundenen Wurzelwerten (Cd, Hg) und den oberirdischen Pflanzenteilen (As, Cd) überein. Es sollten sich positive Korrelationen zu den Bodenwerten ergeben. Warum Pb, das im Boden ebenfalls zu I_{geo}-Klasse 3 (erhebliche Belastung) zählt, in Abb. 17 nur in 4 Kombinationen zu Gebietsabhängigkeit führt, ist hierbei nicht erklärbar. In jedem Fall sollte man diese statistischen Tests in ihrer Aussagekraft über bestimmte Abhängigkeiten nicht überbewerten, denn die Auswahl des mathematischen Modells und die Anzahl und Güte der Daten gehen entscheidend mit in das Ergebnis ein. Allenfalls können sich Trends erkennen lassen, die möglicherweise zu neuen Arbeitshypothesen führen, die dann durch weitere Messungen überprüft werden müssen.

8. Zusammenfassung

Es wurde der Aufbau eines Anticomptonspektrometers zum Zwecke der instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse von biologischen Proben und die geeigneten Messbedingungen für den empfindlichen Nachweis von Spurenelementen beschrieben. Die Herstellung von Arbeitsstandards und deren Überprüfung mit Hilfe von zertifizierten Referenzmaterialien galt gleichzeitig dem Nachweis von Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der Methode. Neben der Spurenelementbestimmung in vier Probenbankkontrollmaterialien wurden in einer chemisch-ökologischen Studie, die Spurenelementgehalte in 4 Exemplaren der Salzmarschpflanze *Aster tripolium*, aufgeteilt in Wurzel, Stengel, Blätter und Blüten/Saat von zwei unterschiedlich belasteten Gegenden des Scheldeästuars, Niederlande, bestimmt. Der Belastungszustand der Böden wurde anhand von I_{geo} -Klassen quantifiziert. Zusätzlich wurden 22 Interelementkorrelationen mit hoher Signifikanz aufgefunden. Da die Spurenelementgehalte in den Pflanzensegmenten in erster Näherung nicht mit den Bodengehalten korreliert sind, wurden zunächst die Schwermetalle in den auf weniger belastetem Boden gewachsenen Pflanzen mit denen der metallbelasteten Standorte verglichen und Anreicherungsfaktoren in Gesamtpflanze, Wurzel und oberen Blättern angegeben. Aufnahmefaktoren aus dem Verhältnis Wurzel/Boden und Translokationsfaktoren aus dem Verhältnis Blüten/Saat, wurden errechnet und diskutiert. 94 Interelementkorrelationen hoher Signifikanz in den Pflanzenorganen führten zu der Schlußfolgerung, daß Spurenelemente von dieser Pflanzenart generell selektiv aufgenommen werden und in konstanten Verhältnissen zueinander stehen. Für Umweltbelastungsstudien scheint also weniger der Absolutgehalt als vielmehr das Zusammenwirken der Spurenelemente (Interaction) von Bedeutung zu sein. Zusätzlich wurden äthanolische Pflanzenextrakte mit Hilfe der Gelfiltration getrennt und in ausgewählten Fraktionen die Spurenelementverteilung bestimmt. Anhand der prozentualen Anreicherungsfaktoren (für Cd = 1,78) wurde diese Spezies als geeigneter Cadmium-Monitor für Belastungsstudien identifiziert. Durch Vergleich der Spurenelementgehalte der Einzelpflanzen

mit dem Mittelwert und den Probenbankmaterialien konnte ein artspezifischer Fingerprint in einer logarithmischen, molalen Darstellungsweise erarbeitet werden, der dazu geeignet ist, Belastungsgrad und Arterkennung für Referenz- und Probenbankmaterialien in einfacher Weise zu dokumentieren.

9. LITERATUR

- /1/ Albert, R.
Salt Regulation in Halophytes
Oecologia (Berl.) 21 (1975) 57-71
- /2/ Albert, R.; Popp, M.
Zur Rolle des löslichen Kohlehydrats in Halophyten des Neusiedler-
see-Gebietes (Österreich)
Oecol. Plant 13 (1978) 27-42
- /3/ Arnold, A.
Beiträge zur ökologischen und chemischen Analyse des
Halophytenproblems
Jb. wiss. Bot. 83 (1936) 105-132
- /4/ Astolfi, E.; Maccagno, A.; Garcia Fernandez, J.C.; Vaccaro, R.;
Stimola, R.
Relaxation between Arsenic in Drinking Water and Skin Cancer. Review
Biological Trace Element Research 3 (1981) 133-143
- /5/ Banus, M.D.; Valiela, J.; Teal, J.M.
Lead, Zink and Cadmium Budgets in Experimentally Enriched Salt
Marsh Ecosystems
Estuar. Cost. Mar. Sci. 3 (1975) 421-430
- /6/ Baumeister, W.; Schmidt, L.
Über die Rolle des Natriums im pflanzlichen Stoffwechsel
Flora, Bd. 152 (1962) 24-56
- /7/ Baumgärtner, F.
Tabelle zur Neutronenaktivierung
Buchreihe der Atomkernenergie Bd. 4, Verlag K. Thiemig, München
(1967)

- /8/ Beeftink, W.G.; Daame, M.C.; Liere van J.M.; Nieuwenhuize, J.
Analysis of Estuarine Soil Gradients in Salt Marshes of the
Southwestern Netherlands with Special References to the Scheldt
Estuary
Hydrobiologica Vol. 52, 1 (1977) 93-106
- /9/ Beeftink, W.G.; Daame, M.C.; DeMunk, W; Nieuwenhuize, J.
Aspects of Population Dynamics in Halimione Portulacoides
Communities
Vegetatio Vol. 36 (1978) 31-43
- /10/ Beeftink, W.G.; Nieuwenhuize, J.; Stoepler, M.; Mohl, C.
Heavy Metal Accumulation in Salt Marshes from the Western and
Eastern Scheldt
Sci. Tot. Environm. 25 (1982) (recd. 1983) 199-223
- /11/ Berlin, A.; Wolff, A.H.; Hasegawa, Y. (eds.)
The use of Biological Specimens for the Assessment of Human
Exposure to Environmental Pollutants
Nijhoff, The Hague 1979
- /12/ Bradshaw, A.D.
Some of the Evolutionary Consequences of being a Plant
Evol. Biol. 5 (1972) 25-47
- /13/ Brown, J.C.
Trace Element Deficiency or Toxicity Dependent on Plant Genotype
J. Plant Nutrition 3 (1-4) (1981) 523-535
- /14/ Bowen, H.J.M.
Application of Activation Techniques to Biological Analysis
Crit. Rev. Anal. Chem. 10, 2 (1981) 127-184
- /15/ Bowen H.J.M.: Trace Elements in Biochemistry
Acad. Press, New York 1966, S. 241

- /16/ Brümmer, G.; Herms, U.
Influence of Soil Reaction and Organic Matter on the Solubility of Heavy Metals in Soils
in: Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems, Reidel Publ. Comp. (1983) 233-243
- /17/ Brümmer, G.
Funktion des Bodens im Stoffhaushalt der Ökosphäre
in: Natur- und Umweltschutz in der BRD, G. Olschowy (ed.), Verlag R. Rarey, Hamburg 1978
- /18/ Brümmer, G.
Einfluß des Menschen auf den Stoffhaushalt der Böden
Schriftenreihe der Agrarwissenschaftl. Fakultät der Univ. Kiel, Heft 62 (1981) 191-202
- /19/ Chaphekar, S.B.; Mhatre, G.N.
Mercury - an Environmental Hazard. Review
Current Trends in Life Sciences: Vol 9, L.P. Mall's Commemoration Volume (1982) 275-286
- /20/ Cooper, A.
The Effects of Salinity and Waterlogging on the Growth and Cation uptake of Salt Marsh Plants
New Phytol. 90 (1982) 263-275
- /21/ Cooper, J.A.
Evaluation of Ge(Li) Compton Suppression Spectrometers for Non-Destructive Radiochemical Analysis
J. Radioanal. Chem. 6 (1970) 177-184
- /21/ Cooper, J.A.; Perkins, R.W.
A Versatile Ge(Li)-NaJ(Tl) Coincidence-Anticoincidence Gamma-Ray Spectrometer for Environmental and Biological Problems
Nucl. Instr. & Methods 99 (1972) 125-146

- /23/ Cooper, J.A.; Rancitelli, L.A.; Perkins, R.W.
An Anticoincidence-Shielded Ge(Li) γ -Ray Spectrometer and its
Application to Radioanalytical Chemistry Problems
J. Radioanal. Chem. 6 (1970) 147-163
- /24/ Cornelis, R.; Hoste, J.
Potential Interferences inherent in NAA Analysis of Trace Elements
in Biological Materials
Talanta 29 (1982) 1029-1034
- /25/ Cornelis, R.; Versieck, J.; Mees, L.; Hoste, J.; Barbier, F.
The Ultratrace Element Vanadium in Human Serum
Biol. Trace Element Res. 3 (1981) 257-263
- /26/ Cotton, F.A.; Wilkinson, G.
Anorganische Chemie
Verlag Chemie, Intersci. Publ. New York 1972
- /27/ Currie, L.A.
Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination
Anal. Chem. 40 (3) (1968) 586-593
- /28/ Dacey, W.H.; Howes, B.L.
Water Uptake by Roots Controls Water Table Movement and Sediment
Oxidation in Short Spartina Marsh
Science, Vol 224 (04.04.85) 487-489)
- /29/ Das, H.A.; Faanhof, A.; van der Sloot, H.A.
Errors in Instrumental Neutron Activation Analysis
Teil I. Determination of the Peak Area
Teil II: Analytical Criteria
J. Radioanal. Chem. 54 (1-2) (1979) 289-301
- /30/ DeCorte, F.; Speeke, A.; Hoste, J.
Reactor NAA by a Triple Comparator Method
J. Radioanal. Chem. 3 (1969) 205-215

- /31/ De Soete, D.; Gijbels, R.; Hoste, J.
Neutron Activation Analysis
Wiley-Interscience, London, New York, 1972

- /32/ Dybczynski, R.
NAA as Viewed from the Perspective of International Atomic Energy
Agency Intercomparison Tests
J. Radioanal. Chem. 60 (1) (1980) 45-54

- /33/ ERDA, Energy and Research Development Administration (1976)
Workshop on environmental research for transuranic elements.
Proceedings of the Workshop. Nov. 12-14, 1975, ERDA-76/134

- /34/ Erdtmann, G.; Soyka, W.
Die γ -Linien der Radionuklide
Bd. 1, 2, 3, Jül-1003-AC (1973)

- /35/ Fitzer, Fritz, Technische Chemie, (1975) Springer Verlag
Seite 48, Tab. 3/2

- /36/ Flora Europaea 4
Cambridge Univ. Press, 1976, S. 115

- /37/ Flowers, T.J.; Troke, P.F.; Yeo, A.R.
The Mechanism of Salt Tolerance in Halophytes
An. Rev. Plant Physiol. 28 (1977) 89-121

- /38/ Freifelder, D.
Physical Biochemistry
W.H. Freeman & Co., San Francisco 1976

- /39/ Frieden, E.
The Chemical Elements of Life
Sci. Am. July (1972) 52-60

- /40/ Gaal, Ö.; Medgyesi, G.A.; Vereczkey, L.
Electrophoresis in the Separation of Biological Macromolecules
J. Wiley & Sons, New York 1980, p. 88 ff

- /41/ Garcke
Illustrierte Flora
Paul Parey Verlag, 23. Aufl. 1972, Berlin, Hamburg, S. 1396
- /42/ Gardiner, P.E.; Gessner, H.; Brätter, P.; Stoeppler, M.;
Nürnberg, H.W.
The Distribution of Zink in Human Erythrocytes
J. Clin. chem. Clin. Biochem. 22 (1984) 159-163
- /43/ Giblin, A.E.; Bourg, A.; Valiela, J.; Teal, J.M.
Uptake and Losses of Heavy Metals in Sewage Sludge by a New England
Salt Marsh
Amer. J. Bot. 67 (7) (1980) 1059-1068
- /44/ Giblin, A.E.; Valiela, J.; Teal, J.M.
the Fate of Metals Introduced into a New England Salt Marsh
Water, Air and Soil Pollution 20 (1983) 81-98
- /45/ Gilbert, R.O.; Simpson, J.C.
Comparing Computing Formulas for Estimating Concentration Ratios
Environm. Intern. Vol. 11 (1985) 25-47
- /46/ Girardi, F.; Guzzi, G.; Pauly, J.
Reactor NAA by the Single Comparator Method
Anal. Chem. 37 (9) (1965) 1085-1092
- /47/ Gladney, E.S.
Elemental Concentrations in NBS Biological & Environmental Standard
References Materials
Anal. Chem. Acta 2 (1980) 385-396
- /48/ Goas, M.
Sur le Metabolisme Azote des Halophytes: Etude des Acides Amines et
Amides Libres
Bull. Soc. Franc. de Physiol. Vegetale T. 11 (1965) 309-315

- /49/ Goas, M.; Gantheret, R.
Physiologie Vegetale-Metabolisme Azote des Halophytes: Utilisation
de la L-Proline $^{14}\text{C}(\text{H})$ par les Jeunes Plantes d'Aster tripolium L
C.R. Acad. Sc. Paris 272 (1971) Serie D, 414-417
- /50/ Goas, G.; Goas, M.; Larher, F.
Accumulation of Free Proline and Glycine Betaine in Aster tripolium
Subjected to a Saline Shock: A Kinetic Study Related to Light Period
Physiol. Plant 55 (1982) 383-388
- /51/ Goeders (Khajeh-Nassiri) M.
Application of Neutron Activation Analysis in Studies of Long-Term
Effects on Soil and Vegetation of Trace Elements from Reuse of
Sewage
Thesis 1982, Univ. of California
- /52/ Gorham, J.; Hughes, Le.; WynJones, R.G.
Low-Molecular-Weight Carbohydrates in some Salt-Stressed Plants
Physiol. Plant. 53 (1981) 27-33
- /53/ Gray, A.J.
The Genology of Salt March Plants
Hydrobiological Bulletin, Amsterdam, (1974), 152-165
- /54/ Grill, E; Winnacker, E.L.; Zenk, M.H.
Phytochelatins: The Principal Heavy-Metal Complexing Peptides of
Higher Plants.
Science, Vol. 230, Nov. 1985, 674-676
- /55/ Günther, T.; Ruhe, B.; Schmalbeck, J.; Tehrani, N.
Zur Biochemie der Spurenelemente Zn, Cu, Mn, Mo, Cr und Co:
Verteilung, Bindung und Regulation durch Nebennierenrindenhormone
Z. Klin. Chem. Klin. Biochem. 12 (1974) 327-335

- /56/ Guinn, V.P.
NAA, 45 Years after George Hevesys Discovery. Response upon Receipt
of the George Hevesy Medal for 1979
J. Radioanal. Chem. 59 (2) (1980) 309-314
- /57/ Hall, J.L.; Flowers, T.J.
The Effect of Salt on Protein Synthesis in the Halyphyte *suaeda*
maritima
Planta (Berl.) 110 (1973) 261-368
- /58/ Harada, M.
Methyl Mercury Poisoning due to Environmental Contamination
(Minamata Disease)
aus: Oehme, F.W (ed.) Toxicity of Heavy Metals in the Environment
Dekker Inc., New York, (1979) Part I, 261-302
- /59/ Heck, J.D.; Costa, M.
In Vitro Assessment of the Toxicity of Metal Compounds. Review,
Part II: Mutagenesis
Biol. Trace Element Research 4 (1982) 319-330
- /60/ Herms, U.; Brümmer, G.
Einfluß der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare
Gesamtgehalte an Ni, Cu, Zn, Cd und Pb in Böden und kompostierten
Siedlungsabfällen
Landwirtschaftl. Forsch. 33 (4) (1980) 408-423
- /61/ Hodgson, J.F.
Chemistry of Trace Elements in Soils with References to Trace
Element Concentration in Plants
in: Hemphill D.D. (ed.) Trace Substances in Environmental
Health-III, Columbia, Mo. (1969) 45-58

- /62/ Hopps, H.
What Do We Know and What Should We Know About Concentrations of
Trace Elements in human Tissue
in: Hemphill D.D. (ed.) Trace Substances in Environmental Health -
XIV. Univ. of Missouri, Columb. ISSN=361-5162 (1980), 304-311
- /63/ Illustrierte Flora, Garcke 1972
- /64/ Howarth R.W., Teal J.M.
Sulfate reduction in a New England Salt Marsh
Limnol. Oceanogr. 24 (6) 1979, 999-1013
- /65/ Jeffries, R.L.;
Aspects of Salt March Ecology with Particular Reference to
Inorganic Plant Nutrition
In: R.S.K. Barnes, J. Green (eds.) The Estuarine Environment (1972)
Applied Science Publ. London 61-85
- /66/ Jeffries, R.L.
Growth Responses of Coastal Halophytes to Inorganic Nitrogen
J. Ecol. 65 (1977) 847-865
- /67/ Joshi, G.; Dolan, T.; Gee, R.; Saltman, P.
Sodium Chloride Effect on Dark Fixation of CO₂ by Marine and
Terrestrial Plants
Plant Physiology 37 (1962) 446-449
- /68/ Kaiser, H.
Zur Definition von Selektivität, Spezifität und Empfindlichkeit von
Analyseverfahren
Z. Anal. Chem. 260 (3) (1972) 252-260
- /69/ Kaiser, H.
Guiding Concepts Relating to Trace Analysis
Pure Appl. Chem. 34 (1) (1973) 35-61

- /70/ Kayser D., Boehringer U.R., Schmidt-Bleek F.
Environ. Monitoring and Assessment, 1 (3) 1982, 241-255
- /71/ Kenneth, L.H.; Burley, J.W.A.
Dark Fixation of $^{14}\text{Co}_2$ by Obligate and Facultive Salt Marsh
Halophytes
Canad. J. Bot. 43 (1965) 281-285
- /72/ Kneip, T.J.; Hazen, R.E.
Deposit and Mobility of Cd in a Marsh Cove Ecosystem and the
Relation to Cd Concentration in Biota
Environ. Health Perspect 28 (1979) 67-73
- /73/ Kobayashi, J.
Pollution by Cadmium and the Itai-Itai Disease in Japan
in: Oehme F.W. (ed.) Toxicity of Heavy Metals in the Environment
Dekker Inc., New York, (1979) Part I, 199-260
- /74/ Korte, F.
Global Inputs and Burdens of Chemical Residue in the Biosphere: The
Problem and Control Measures
IAEA-SM-175/55, in: Comparative Studies of Food and Environmental
Contamination: IAEA 1974, STI-PUB 348
- /75/ Korte, F.
Ökologische Chemie, Grundlagen und Konzepte für die ökologische
Beurteilung von Chemikalien
G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1980
- /76/ Kosta, L.; Byrne, A.R.
Analytical Evaluation of Comparative Data on Trace Elements in
Biological Materials
J. Radioanal. Chem. 69 (1-2) (1982) 117-129

- /77/ Küppers, G.; Erdtmann, G.
Verfahren zur Bestimmung von Spurenelementen in Wasserproben mit
der Neutronenaktivierungsanalyse
Jül-1716, 1981
- /78/ Kyte, J.
Molecular Considerations Relevant to the Mechanism of Active
Transport
Nature Vol. 292, July 1981, 201-204
- /79/ Langland, J.K.; Harrison, S.H.; Zeisler, R.; Kratochvil, B.
Cryogenic Homogenisation of Biological Tissues
in: Zeisler R.; Harrison, S.H.; Wise, S.A., (eds.) The Pilot
National Environmental Specimen Bank
U.S. Dep. Commerce, NBS Special Publ. 656 (1983) 21-34
- /80/ Larher, F.; Jolivet, Y.; Briens, M.; Goas, M.
Osmoregulation in Higher Plant Halophytes Organic Nitrogen
Accumulation in Glycin-Betain and Prolin during the Growth of *Aster
tripolium* and *Sueda Macrocarpa* under Saline Conditions
Plant Sci. Let. 24 (1982) 201-210
- /81/ Laul, J.C.; Rancitelli, L.A.
Multielement Analysis by Sequential Instrumental and Radiochemical
Neutron Activation
J. Radioanal. Chem. 38 (1977) 461-475
- /82/ Lee, C.R.; Sturgis, T.C.; Laudin, M.C.
Heavy Metal Uptake by Marsh Plants in Hydroponic Solution Cultures
J. Plant Nutrition 3 (1-4) (1981) 139-151
- /83/ Lee, J.A.; Woolhouse, H.W.
Root Growth and Dark Fixation of Carbon Dioxide in *Calcicoles* and
Calcifuges
New Phytol. 68 (1966) 247-255

- /84/ Levander, O.A.; Cheng, L. (eds.)
Micronutrient Interactions: Vitamins, Minerals and Hazardous
Elements
Annales of the NY Acad. Sci. Vol. 355 (1980), New York
- /85/ Lewis R.A., Stein N., Lewis C.W. (ed.)
Environmental Specimen Banking and Monitoring as related to Banking
M. Nijhoff Publishes The Hague, The Netherlands, 1984
- /86/ Lieser, K.H.
Einführung in die Kernchemie
Verlag Chemie (1969)
- /87/ Lieser, K.H.; Neitzert, V.
Determination of Trace Elements in Water by Non-Destructive Neutron
Activation
J. Radioanal. chem. 31 (1976) 397-405
- /88/ Linden v. d., R.; DeCorte, F.; Hoste, J.
Activation Analysis of Biological Material with Ruthenium as a
Multi-Isotopic Comparator
Anal. Chem. Acta 71 (1974) 263-275
- /89/ Linden v. d., R.; DeCorte, F.; Hoste, J.
The Multiplication of Errors due to the Application of a Relative
Multiple Comperator Method
J. Radioanal. Chem. 13 (1973) 169-179
- /90/ Luepke, N.P. (ed.)
Monitoring Environmental Materials and Specimen Banking
Nijhoff, The Hague (1979)
- /91/ Marmier, P.
Kernphysik I
Verlag der Fachvereine an der ETH/Z (1975) Zürich

- /92/ Martin, M.H.; Coughtrey, P.J.
Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution
Appl. Sci. Publ. London, New York (1982)
- /93/ Metzler, D.E.
Biochemistry
Academic Press, New York, (1977)
- /94/ Miller, D.A.; Smith, R.K.
Influence of Boron on other Chemical Elements in Alfalfa
Commun. in Soil and Plant Analysis 8 (6) (1977) 465-478
- /95/ Montfort, C.; Brandrup, W.
Physiologische und Pflanzegeographische Seesalzwirkungen.
II. Ökologische Studien über Keimung und erste Entwicklung bei
Halophyten
Jahrbuch für wissenschaftl. Botanik 66 (1927) 902-1046
- /96/ Morton, J.K.
A Cytological Study of the Compositae of the British Isles
Watsonia 11 (1977) 211-223
- /97/ Motz, H.T.
Neutron Capture Gamma-Ray Spectroscopy
Am. Rev. Nucl. Sci. 20 (1970) 1-38
- /98/ Müller, G.; Dominik, J.; Reuther, R.; Malisch, R.; Schulte, E.;
Acker, L.; Irion, G.
Sedimentary Record of Environmental Pollution in the Western Baltic
Sea
Naturwissenschaften 67 (1980) 597-600
- /99/ Müller, G.
Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins - Veränderungen seit 1971
Umschau 79, Heft 24 (1979) 778-783

- /100/ Müller G.
Sedimente als Kriterien der Wassergüte
Umschau 81, Heft 15 (1981)
- /101/ National Bureau of Standards, Washington, D.C.
Standard Reference Material 1573, Tomato Leaves
(1976)
- /102/ Neitzert, V.; Lieser, K.H.
Multielement-Standards for Determination of Trace Elements in Water
by Neutron Activation
Fresenius Z. Anal. Chem. 294 (1979) 28-35
- /103/ Nürnberg, H.W., Valenta, P., Nguyen V.D., Gödde, M., Uranode
Carvalho, E.
Studies on the Deposition of Acid and of Ecotoxic Heavy Metals with
Precipitates from the Atmosphere
Fres. Z. Anal. Chem. Vol. 317 (3,4) 1984, 314-323
- /104/ Nürnberg, H.W.; Valenta, P.; Nguyen, V.D.
Ein neuer Weg zur Messung toxischer Metalle in Regen
Jahresbericht 78/79, KFA-Jülich 1979
- /105/ Oehme, F.W. (ed.)
Toxicity of Heavy Metals in the Environment
M. Dekker Inc. New York (1979)
- /106/ Op de Beeck, J.
Activation Analysis: A Basis for Chemical Similarity and
Classification
J. Radioanal. Chem. 37 (1977) 213-221
- /107/ Op de Beeck, J.; Isebaert, A.; Hoste, J.
A Compton Suppression Gamma-Ray Spectrometer for Low Level
Counting. I. Radioanalytical Evaluation
J. Radioanal. Chem. 76 (1) (1983) 225-239

- /108/ Peterson, O.H.; Moruyama, Y.
Calcium Activated Potassium Channels and their Role in Secretion
Nature 307 (1984) 693-696
- /109/ Phillips, D.J.H.
The Use of Biological Indicator Organisms to Monitor Trace Metal
Pollution in Marine and Estuarine Environments - A Review
Environm. Poll. 13 (1977) 281-317
- /110/ Quam, W.; Honk, J.; Mohr, R.
Low Background Ge(Li) Detector with Anticoincidence NaJ Annulus
EGG 1184-2326, S-628-R, (1976) Santa Barbara Operations
- /111/ Rösick, U.; Brätter, P.
Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit der INAA:
Anticompontonspektrometrie mit einem zentralen Ge(Li)-Bohrlochdetektor
Z. Anal. Chem. 286 (1977) 336-342
- /112/ Rorison, J.H. (ed.)

Ecological Aspects of the Mineral Nutrition of Plants
Blackwell Scientific Publ. Oxford, Edinburgh (1979)
- /113/ Sandstead, H.H.
Trace Element Interactions
J. Lab. Clin. Med. 98(4) (1981) 457-463
- /114/ Sandstead, H.H.,
Interactions of Toxic Elements with Essential Elements
Introduction: aus Levander, O.A.; Cheng, L.: Micronutried
Interactions Vitamins, Minerals and Hazardons Elements
Annals of the New York Academy of Sciences Vol. 355 (1980) 282-284
- /115/ Schwarz, K.M.D.
Essentiality Versus Toxicity of Metals
in Brown (ed.): Clinical Chemistry and Chemical Toxicology of Metals
Elsevier/North Holland Biomedical Press, (1977)

- /116/ Scott, H.D.; Brewer, D.W.
Translocation of Nutrients in Soybeans
Soil Sci. Soc. Am. J. 44 (1980) 566-569
- /117/ Scott, H.-D.; Brewer, D.W.
Characterization of Nutrient Transport Coefficients in Field Grown Soybeans
Soil Sci. Soc. Am. J. 46 (1982) 998-1004
- /118/ Severne, B.C.
Nickel accumulation by *Hybanthus floribundus*, Nature, Vol. 248,
(1974) 807-808
- /119/ Stewart, C.R.; Clayton, J.M.; Thompson, J.F.
Changes in Amino Acid Content of Exised Leaves during Incubation.
II. Role of Sugar in the Accumulation of Proline in Wilted Leaves
Plant Physiol. 41 (1961) 1585-1590
- /120/ Stewart, G.R.; Lee, J.A.
The Role of Proline Accumulation in Halophytes
Planta (Berl.) 120 (1974) 279-289
- /121/ Stoeppler, M.; Dürbeck, H.W.; Nürnberg, H.W.
Umweltprobenbank in Deutschland
Neue Wege bei der Beurteilung der Belastungssituation der Umwelt
Umschau 19 (1984) 582-587
- /122/ Stoeppler, M.; Nürnberg, H.W.
Analytik von Metallen und ihren Verbindungen
in: Merian E. (ed.) Metalle in der Umwelt, 1985
- /123/ Steoppler, M.; Valenta, P.; Nürnberg, H.W.
Application of Independent Methods and Standard Materials: An
Effective Approach to Reliable Trace and Ultratrace Analysis of
Metals and Metalloids in Environmental and Biological Matrices
Fresenius Z. Anal. Chem. 297 (1978) 22-34

- /124/ Stoeppler, M.
Analysis of Nickel in Biological Materials and Natural Waters in:
Nriagu J.O. (ed.) Nickel in the Environment Ch. 29, Wiley (1980)
- /125/ Stoeppler, M.
Trace Metal Analysis for the German Environmental Specimen Bank in:
Wolf W.R. (ed.) Biological Reference Materials: Availability, Uses
and Need for Validation of Nutrient Measurement
J. Wiley and Sons, New York, 1985
- /126/ Stoeppler, M.; Dürbeck, H.W.; Nürnberg, H.W.
Environmental Specimen Banking: A Challenge in Trace Analysis
Talanta 29 (1982) 963-972
- /127/ Stoeppler, M.; Dürbeck, H.W.; Nürnberg, H.W.
Pilot-Umweltprobenbank
Jahresbericht 1979/80 der Kernforschungsanlage Jülich
- /128/ Stoeppler, M.
Bedeutung von Umweltprobenbanken - Anorganische-analytische
Aufgabenstellung und erste Ergebnisse des Deutschen
Umweltprobenbankprogrammes
Fresenius Z. Anal. Chem. (1984), Vo. 317 (3,4) 228-235
- /129/ Stoeppler, M.; Brandt, K.
Comparative Studies on Trace Metal Levels in Marine Biota
Z. Lebensm. Unters. Forsch. 169 (1979) 95-98
- /130/ Stumm, W.; Schwarzenbach, R.; Sigg, L.
Von der Umweltanalytik zur Ökotoxikologie, ein Plädoyer für mehr
Konzepte und weniger Routinemessungen
Angew. Chem. 5 (1983) 339-430
- /131/ Tiffin, L.O.
The Form and Distribution of Metals in Plants: An Overview in:
Drucker, H.; Wildung, R.E. (eds.) Biological Implication of Metals
in the Environment
TIC Oak Ridge, Tennessee 1977, 315-334

- /132/ Treichel, S.
Der Einfluß von NaCl auf die Prolinkonzentration verschiedener
Halophyten
Z. Pflanzenphysiol. 76 (1975) 56-68
- /133/ Troll, W.; Lindsley, J.
A Photometric Method of the Determination of Prolin
J. Biol. Chem. 215 (1955) 655-660
- /134/ Underwood, E.J.
Interactions of Trace Elements
in: Oehme, F.W. (ed.) Toxicity of Heavy Metals in the Environment
M. Dekker Inc. New York (1979) 641-668,
- /135/ Underwood, E.J.
Trace Elements in Human and Animal Nutrition
Academic Press, New York (1977)
- /136/ Valiela, J.; Teal, J.M.
Nutrient Limitation in Salt Marsh Vegetation
in: Reinhold R.J., Queen W.H. (eds.) Ecology of Halophytes
Academic Press, New York, (1974) 547-563
- /137/ Wallace, A.
Effect of Concentration on Uptake of some Trace Metals by Plants
Comm. Soil Sci. Plant Anal. 8(9) (1977) 689-691
- /138/ Wallace, A.; Romney, E.M.
Roots of Higher Plants as a Barrier to Translocation of Some Metals
to Shoots of Plants
15th Annual Hanford Life Sci. Symp. (1975) Springfield, VA, NTIS
1977. Drucker H, Wildung, R.E. (eds.) ERDA Sym. Series 42.
CONF-750929, 370-379
- /139/ Wallace, A.; Romney, E.M.
Synergistic Trace Metal Effects in Plants
Comm. Soil Sci. Plant Anal. 8(9) (1977) 699-707

- /140/ Webb, K.L.; Burley, J.W.A.
Dark Fixation of $^{14}\text{CO}_2$ by Obligate and Facultative Salt Marsh
Halophytes
Canad. J. Bot. 43 (1965) 281-285
- /141/ Wignarajah, K.; Baker, R.
Salt Induced Responses of Chloroplast Activities in Species of
Differing Salt Tolerance Photosynthetic Electron Transport in *Aster
tripolium* and *Pisum Sativum*
Physiol. Plant 51 (1981) 387-393
- /142/ Williams, B. (ed.)
Compton Scattering
McGraw-Hill (1977)
- /143/ Williams, B.L.; Wilson, K.
Praktische Biochemie
Thieme Verlag, Stuttgart (1978)
- /144/ Williams, D.R.; Halstead, B.W.
Chelating Agents in Medicine, Medical Progress Review;
J. Toxicol.: Clin. Toxicol., 19 (10), (1982-83) 1081-1115
- /145/ Wogman, N.A.
Design and Environmental Applications of a Ultra-Low Background,
High-Efficiency Intrinsic Ge-Li γ -Ray Spectrometer
Int. Symp. of Methods of Low-Level Counting Spectroscopy,
April 1981, IAEA-SM-252/25, Berlin
- /146/ Wogman, N.A.; Laul, J.C.
Natural Contamination in Radionuclide Detection Systems II. Symp.
natural Radiation Environment, Bombay, India (1981)
- /147/ Woittiez, J.R.W.
Elemental analysis of Human Serum and Serum Protein Fractions by
Thermal Neutron Activation
ECN-147, (1984)

- /148/ Xu Bing-sheng, Qiu Lian-qun, Lu Rui-Cin
Population Variability of *Aster tripolium* from Zhoushan Islands as
Related to Habitat
Chih-wu-hsüeh-pao = Acta Botanica Sinica. Pei-ching 24 (1982) H.1,
68-76
- /149/ Zeisler, R.; Harrison, S.H.; Wise, S.A. (eds.)
The Pilot National Environmental Specimen Bank - Analysis of Human
Liver Specimens
US Department of Commerce, NBS Special Publ. 656, (1983)

10. Tabellen

Tabelle 24: Spurenelementgehalte in ausgewählten Fraktionen der Gelfiltration äthanolischer Extrakte von Rhizomen *Aster tripolium*, Stroodorpepolder (g/g).

Probe Nr.	Na $\times 10^{-3}$	Cr $\times 10^{-6}$	Fe $\times 10^{-6}$	Co - $\times 10^{-6}$	Ni $\times 10^{-6}$	Zn $\times 10^{-6}$	Sb $\times 10^{-9}$	Sc $\times 10^{-9}$	Au $\times 10^{-9}$
21	7,06	0,6	32,2	0,376		2,53	31,25	2,36	0,464
25	8,41	1,96	46,0	0,395		3,34	31,35		1,38
28	11,6	7,22	136,0	0,456	2,31	4,53	61,6		1,36
30	9,9	0,8	83,8	0,576	6,84	5,58	35,85	11,5	2,61
35	14,4	0,95	54,8	0,633	4,9	22,6	51,3		
37	14,0	0,785	39,8	0,925	7,21	52,4	31,85	1,55	0,895
38	11,3	0,748	41,1	0,426		44,7	43,5		1,34
43	6,03					14,7	26,4		4,92
45	4,0	0,962				8,57	30,6		6,87
50	4,04								
60	9,17			0,454			16,1		4,9
64	10,2	0,982		0,435		6,4	43,6		7,59
67	12,2	1,54					8,7		4,49
71	14,2	0,959	146,0				30,3		8,56
73	16,9	0,879		0,334	9,91		10,5		5,73
75	22,9	0,928	63,4	1,17	3,49	4,97	23,5	32,3	2,99
77	33,6	0,31		7,44		2,16	11,0		2,27
79	39,0	0,684		0,471		4,03	13,2		2,19
82	33,5	0,465		0,385	9,43	2,83	28,25		2,42
85	38,8	0,913	15,9	0,917	45,6	5,65	28,2	2,15	3,96
87	40,5	0,446	31,4	0,455		8,6	28,9	5,5	
89	46,5	0,795		0,527	1,7	6,45			2,12
91	49,1	0,527		14,2		3,08	28,5		3,32
93	55,5	0,943	8,59	9,36	1,43	3,19	20,7	4,38	1,70
96	74,7	0,675		4,09		2,19		5,54	
98	97,0	0,692		6,81	1,5	3,31	28,9		3,32
100	125,0								
103	804,0			5,83	11,5	7,26		1,98	
105	940,0		7,6	9,16	12,1	6,33		1,7	
107	749,0		6,27	1,89	11,5	10,9	39,3	2,41	
109	484,0	0,331	10,6	2,58	14,5	14,7		9,3	
111	33,7	0,27	55,8	17,2		12,0	218,0		
113	6,85								
129	0,447	0,126	7,12	8,77	2,75	4,21		2,68	
Blank	0,036	0,509	11,7	0,295		1,46	19,7		1,34

Tabelle 25: Spurenelementgehalte in ausgewählten Fraktionen der Gelfiltration äthanolischer Extrakte von Rhizomen *Aster tripolium*, Westerwaarde (g/g).

Probe Nr.	Na x10 ⁻³	Cr x10 ⁻⁶	Fe x10 ⁻⁶	Co x10 ⁻⁶	Ni x10 ⁻⁶	Zn x10 ⁻⁶	Sb x10 ⁻⁹	Sc x10 ⁻⁹	Au x10 ⁻⁹	Th x10 ⁻⁹	Ba x10 ⁻⁶
21	1,39	2,08	88,0	2,01		8,4	69,3		2,87	100,0	
26	4,3	3,48	94,5	1,18	1,79	15,6	70,2		3,17		
29	12,1	1,76	68,2	2,33		34,9	133,0		4,68		
31	9,33	0,623	119,0	1,27	11,2	79,1	128,0		3,56		
33	1,39	3,13	58,9	0,946	16,8	42,9	192,0	3,55	4,65	20,8	
36	1,57	1,14	59,0	0,984	10,2	39,6	115,0		3,01	15,7	
38	1,31	4,63		0,816	11,5	328,0	121,0		3,35		
40	1,04	4,07	73,7	0,797	10,6	40,7	148,0	5,35	4,17	51,3	
42	1,21	3,99	73,8	0,859	12,6	38,1	127,0		3,79		
46	0,75	4,06	121,0	1,49	3,83	42,7	83,7	4,14	3,96	18,8	
50	0,674	3,63	159,0	0,662	5,78	155,0	117,0		4,31	8,95	
60	9,98	1,92		8,01		36,7	67,05		5,65		10,4
70	18,4	4,12	60,6	0,579		10,8	34,6		2,1		13,1
72		1,28	39,5	0,418	1,68	5,62	33,95	3,42	1,27		13,1
74	18,6	0,65	55,7	0,485		8,58	50,25		1,97		16,2
76	21,6	0,97	59,0	0,586		8,0	44,15		2,53		16,0
79	37,0	4,61	49,5	0,582	3,24	8,07	36,6	4,61	2,02		3,82
81	34,0	0,47	55,6	0,283		10,1	49,1		2,23		10,3
82	27,1	1,56	74,0	0,499		14,1	48,7		1,98		
84	25,4	2,34	59,2	0,452	3,28	8,2	37,3	4,69	3,01		14,6
86	29,2	2,82	41,4	0,514	1,27	10,2	35,5	4,23	2,32		12,4
88	35,4	1,83	48,9	0,465		9,76	24,3	4,01	2,47		18,8
89	35,7	0,717	50,4	0,471	2,84	11,2	36,5		2,8		13,0
91	37,8	0,988	39,5	0,506	2,46	10,1	50,1		9,47		23,1
94	44,3	0,944	48,9	0,425		10,6	50,0	2,86	1,55		20,9
97	52,2	4,13	21,5	0,495		10,2	71,7		4,77		27,6
101	68,0	1,39	43,9	0,411	2,97	8,95	65,3		3,73		19,8
104	97,8	1,05	46,2	0,423	4,61	8,64	75,0		3,07		22,5
107	248,0	1,79	68,4	0,478	4,13	40,7	42,6	5,56	4,04		18,7
109	441,0	1,12	93,0	0,757	5,07	13,5	67,5	11,6	5,33		22,5
128	4,87	4,48	49,8	0,493	1,85	8,12	56,8	3,8	4,04		20,5
Blank		0,768	20,2	0,186		2,09	22,9	2,98	1,15		17,9

Tabelle 26: Spurenelemente im Probenbank-Kontrollmaterial Boden I (mg/kg).

	MW	\pm	S
Na %	0.698	\pm	0.01
Al %	4.22	\pm	0.52
K %	1.92	\pm	0.14
Ca %	(0.45)		
Sc	8.4	\pm	1.18
Ti %	0.438	\pm	0.041
V	49.3	\pm	5.07
Cr	60.9	\pm	18.6
Mn	658.7	\pm	67
Fe %	1.18	\pm	0.17
Co	7.18	\pm	0.89
Ni	12.78	\pm	1.62
Zn	39.2	\pm	7.7
As	8.07	\pm	1.9
Se	2.15	\pm	0.7
Rb	82.4	\pm	10.2
Sr	100.2	\pm	20.4
Zr	545.8	\pm	65.4
Sb	0.503	\pm	0.047
Cs	1.93	\pm	0.29
Ba	455.	\pm	78.6
La	29.2	\pm	7.2
Ce	59.0	\pm	10.1
Eu	1.31	\pm	0.25
Tb	0.78	\pm	0.03
Yb	3.23	\pm	0.32
Hf	21.45	\pm	2.73
W	1.44	\pm	0.5
Au	(0.0014)		
Th	8.28	\pm	0.99
U	(3.07)		

Tabelle 27: Spurenelemente im Probenbank-Kontrollmaterial Klärschlamm (mg/kg).

	MW	±	S
Na %	0.371	±	0.05
Al %	2.59	±	0.63
K	(0.526)		
Ca %	6.42	±	0.42
Sc	2.02	±	0.15
Ti %	0.28	±	0.05
V	53.63	±	15.0
Cr	114.2	±	14.3
Mn	(310.)		
Fe %	1.47	±	0.1
Co	11.02	±	0.97
Ni	77.0	±	9.77
Cu	1480.	±	240.
Zn	1755.9	±	170.5
As	10.5	±	0.56
Se	2.32	±	0.41
Rb	21.3	±	2.35
Sr	365.4	±	26.5
Zr	65.8	±	9.7
Ag	58.1	±	3.5
Sb	12.7	±	0.9
Cs	1.21	±	0.1
Ba	1084.	±	99.3
La	19.75	±	1.63
Ce	51.2	±	3.0
Eu	0.282	±	0.06
Tb	0.25	±	0.04
Yb	0.77	±	0.2
Hf	1.88	±	0.01
W	4.62	±	0.32
Au	2.15	±	0.3
Hg	24.33	±	4.3
Th	2.36	±	0.17
U	1.37	±	0.18

Tabelle 28: Spurenelemente im Probenbank-Kontrollmaterial Algen II (mg/kg).

	MW	\pm	S
Na %	2.14	\pm	0.2
K %	2.3	\pm	0.3
Ca %	2.0	\pm	0.7
Sc	0.071	\pm	0.008
Cr	1.76	\pm	0.25
Mn	172.9	\pm	9.2
Fe	1010.	\pm	94.4
Co	1.57	\pm	0.24
Ni	9.69	\pm	1.22
Zn	126.8	\pm	9.43
As	23.4	\pm	3.0
Br	251.	\pm	33.9
Rb	12.3	\pm	1.72
Sr	880.1	\pm	167.4
Zr	74.8	\pm	12.6
Ag	0.147	\pm	0.002
Sb	0.097	\pm	0.03
Cs	0.048	\pm	0.0064
Ba	69.87	\pm	7.4
Ce	1.13	\pm	0.39
Eu	0.032	\pm	0.006
Tb	(0.019)		
Yb	0.047	\pm	0.01
Hf	2.13	\pm	0.2
W	(1.51)		
Au	0.006	\pm	0.0009
Hg	0.093	\pm	0.016
Th	0.08	\pm	0.025
U	(1.4)		

Tabelle 29: Spurenelemente im Probenbank-Kontrollmaterial Pappelblättern (mg/kg).

	MW	±	S
Na	172.3	±	8.2
K %	1.42	±	0.05
Ca %	2.96	±	0.56
Sc	0.066	±	0.019
Cr	1.87	±	0.14
Mn	211.3	±	3.4
Fe	316.0	±	46.2
Co	1.48	±	0.58
Ni	3.28	±	0.75
Zn	307.3	±	28.8
As	0.44	±	0.065
Se	1.05	±	0.065
Br	(13.8)		
Rb	10.85	±	0.96
Sr	43.46	±	6.56
Zr	34.1	±	4.9
Ag	0.074	±	0.018
Cd	3.99	±	0.91
Sb	0.182	±	0.037
Cs	0.098	±	0.013
Ba	11.2	±	0.88
La	0.263	±	0.021
Ce	0.25	±	0.081
Eu	0.0013	±	0.0007
Yb	0.023	±	0.007
Hf	1.38	±	0.14
W	(0.12)		
Au	(0.0008)		
Hg	0.053	±	0.0015
Th	0.043	±	0.005

Tabelle 30: Konventionelle Bodenanalyse von Bodenproben Stroodorpepolder (DIHO-Yerseke, Niederlande).

	A0	A1	A2	A3		B0	B1	B2	B3
% Wassergehalt	60.56	60.94	61.13	60.39		63.36	63.8	62.81	64.60
gr.NaCl/100 gr. trockenem Boden	4.23	4.61	4.16	4.14		4.07	4.32	3.3	3.83
gr.NaCl/l Bodenwasser	25.6	28.18	26.48	25.50		23.38	24.16	19.7	20.12
CaCO ₃ /gr. trockener Boden	0.42	1.3	1.93	2.55		0.26	0.96	2.05	2.67
% POC, gebundener org. Kohlenstoff	5.94	6.79	7.25	7.73		5.8	6.76	7.42	7.91
P ₂ O ₅ /100 gr. getr. Boden	33.8	31.1	24.1	25.1		37.4	28.9	24.0	29.5
N ₂ , % in trockenem Boden	0.4	0.44	0.46	0.52		0.38	0.4	0.46	0.36
Schlick, % <16 µm	55.0	82.1	59.3	53.0		55.1	60.9	61.0	55.9
PH/KCl, geschüttelt mit KCl 0.5 N	6.82	7.19	7.06	7.14		6.83	7.27	7.37	7.44

Tabelle 31: Konventionelle Bodenanalyse von Bodenproben Westerwaarde (DIHO-Yerseke, Niederlande).

	C0	C1	C2	C3		D0	D1	D2	D3
% Wassergehalt	44.02	53.76	51.96	53.14		51.43	49.78	47.56	56.18
gr.NaCl/100 gr. getrockneter Boden	1.94	2.501	1.99	1.945		2.23	2.56	2.05	1.39
gr.NaCl/l Bodenwasser	22.95	18.81	17.42	17.14		20.39	25.87	22.12	10.52
CaCO ₃ /gr. trockener Boden	5.3	4.61	4.43	4.93		5.18	4.57	4.16	4.98
POC, % gebund. org. Kohlenstoff	3.93	5.52	4.93	4.88		5.09	5.82	6.11	6.46
P ₂ O ₅ /100 gr. getrockn. Boden	25.0	35.5	50.1	62.8		29.7	30.2	41.6	55.0
N ₂ , % in getrockn. Boden	0.2	0.32	0.3	0.31		0.28	0.33	0.36	0.41
Schlick, % <16 µm	34.8	52.1	40.8	35.9		50.8	46.4	32.9	37.6
PH/KCl, geschüttelt mit KCl, 0,5N	7.57	7.57	7.52	7.4		7.61	7.57	7.43	7.43

Tabellen 32-42: Elementgehalte in Salzmarschproben Schicht 0-9 (mg/kg)

+ = Kontaminationsverdächtig

A = Mit AAS bestimmte Elemente

Schicht 0
Boden 20 - 40 cm

Element	A	B	C	D	Element	A	B	C	D
Na %	1.21	1.38	0.75	0.96	Sr	174.3	156.	358.	365.
Al %	3.24	7.49	5.12	5.11	Zr +	2051.	767.2	1349.	697.3
K %	1.87	2.18	2.12	2.25	Cd A	0.43	1.0	2.02	3.28
Ca %	-	2.0	-	6.52	Sb	0.856	1.15	1.83	2.52
Sc +	10.3	10.3	7.37	11.3	Cs	6.71	9.86	7.73	9.74
Ti %	0.22	0.334	0.293	0.317	Ba	189.	169.	173.	178.
V	56.2	154.8	106.4	97.8	La	22.6	28.	26.3	24.8
Cr	86.6	95.8	103.5	129.8	Ce +	52.1	70.6	78.2	77.1
Mn	376.	171.5	624.5	612.	Eu +	0.136	0.152	0.11	0.11
Fe %	1.82	3.45	2.96	3.48	Yb +	3.22	3.47	3.7	2.78
Co	12.7	12.7	14.9	18.6	Hf +	69.2	24.8	44.	23.2
Ni	27.1	46.2	35.7	51.1	W	1.15	2.5	1.79	2.3
Cu A	11.36	27.49	40.76	61.68	Au	0.014	0.009	0.023	0.033
Zn	169.	213.	337.	467.	Hg A	0.208	0.439	1.20	1.575
As	19.9	42.1	52.5	64.9	Pb A	30.14	71.13	96.9	144.8
Se	1.7	2.39	2.34	3.0	Th +	8.39	11.7	11.1	8.57
Rb	80.5	118.4	108.	124.	U	13.9	21.2	18.1	16.0

Schicht 1
Boden 5 - 20 cm

Element	A	B	C	D	Element	A	B	C	D
Na %	2.26	2.23	1.37	1.39	Sr	160.	139.5	281.5	294.5
Al %	5.56	5.97	5.16	5.32	Zr ⁺	451.4	585.4	824.2	892.
K %	2.0	2.1	1.66	1.76	Cd ^A	0.75	0.81	3.4	3.91
Ca %	-	3.98	-	-	Sb	1.89	1.98	2.69	2.75
Sc ⁺	17.3	16.9	15.5	16.0	Cs	11.4	12.7	10.8	10.3
Ti %	0.41	0.41	0.25	0.26	Ba	257.	243.	224.	194.
V	127.	137.	105.	104.	La	31.7	34.0	36.2	34.8
Cr	120.	124.	179.	203.	Ce ⁺	75.9	75.2	74.4	75.1
Mn	631.	593.	813.	1220.	Eu ⁺	0.134	0.136	0.126	0.134
Fe %	4.48	4.43	4.01	4.19	Yb ⁺	3.12	3.1	3.27	3.08
Co	16.4	16.3	17.45	19.65	Hf ⁺	16.0	21.0	31.7	32.5
Ni	39.0	39.7	36.8	34.9	W	1.48	1.42	2.23	1.9
Cu ^A	33.2	32.7	54.	61.1	Au	0.019	0.022	0.042	0.058
Zn	204.	234.	381.	412.	Hg ^A	0.893	0.914	1.695	1.861
As	36.1	42.0	48.4	50.1	Pb ^A	89.9	87.8	111.9	151.5
Se	-	3.43	3.3	2.89	Th ⁺	12.3	11.4	12.3	12.0
Rb	124.5	135.5	122.5	123.	U	13.9	12.5	23.9	39.4

Schicht 2
Boden 1 - 5 cm

Element	A	B	C	D	Element	A	B	C	D
Na %	2.01	2.22	1.37	1.31	Sr	105.5	114.	199.	150.
Al %	6.08	5.59	4.42	3.95	Zr ⁺	1420.	513.	730.	1459.
K %	1.46	1.56	1.68	1.37	Cd ^A	0.77	0.84	3.56	3.43
Ca %	-	-	7.47	6.8	Sb	1.21	1.31	2.35	2.09
Sc ⁺	15.8	15.6	13.5	12.15	Cs	9.86	10.2	8.68	7.17
Ti %	0.402	0.644	0.354	0.38	Ba	194.	200.	217.	236.
V	137.8	136.	90.2	85.15	La	31.4	33.2	38.0	35.1
Cr	100.	99.9	149.	132.	Ce ⁺	73.0	78.9	81.2	74.6
Mn	729.	744.	1030.	1410.	Eu ⁺	0.133	0.1	0.136	0.125
Fe %	4.03	4.08	3.6	3.22	Yb ⁺	3.18	2.68	2.99	3.37
Co	13.4	13.3	15.3	18.8	Hf ⁺	49.8	17.9	25.3	54.5
Ni	-	-	30.7	-	W	1.06	1.96	1.9	1.83
Cu ^A	26.7	28.7	49.6	43.7	Au	0.025	0.036	0.066	0.049
Zn	193.	200.	325.	285.	Hg ^A	0.564	0.589	1.55	1.29
As	39.8	43.8	59.1	53.1	Pb ^A	68.13	75.9	100.2	89.14
Se	8.2	9.94	5.81	7.43	Th ⁺	12.5	13.1	11.3	11.5
Rb	110.	114.5	100.4	88.4	U	20.3	18.9	21.4	24.3

Schicht 3
Boden 0 - 1 cm
($\mu\text{g/gr.}$)

Element	A	B	C	D	Element	A	B	C	D
Na %	2.22	2.3	1.08	1.2	Sr	174.3	194.3	363.	238.3
Al %	5.49	5.45	4.35	4.32	Zr ⁺	732.5	458.5	1480.	1200.
K %	1.35	1.82	1.68	1.73	Cd ^A	0.86	0.80	2.94	3.4
Ca %	3.14	3.92	6.26	6.08	Sb	1.35	1.62	2.25	2.66
Sc ⁺	8.88	9.7	7.88	7.96	Cs	7.79	8.89	5.79	6.29
Ti %	0.51	0.585	0.38	0.365	Ba	220.	246.	304.	247.
V	141.2	142.1	89.5	71.5	La	24.8	26.5	29.6	32.5
Cr	92.	97.7	132.	129.6	Ce ⁺	60.	62.6	62.6	64.0
Mn	626.	747.	963.	1040.	Eu ⁺	0.154	0.156	0.238	0.176
Fe %	3.3	3.63	3.08	3.2	Yb ⁺	2.19	2.18	3.1	2.78
Co	15.4	17.1	19.9	19.95	Hf ⁺	26.7	16.1	54.7	35.6
Ni ^A	31.4	34.8	26.9	30.3	W	1.17	1.35	2.11	1.92
Cu ^A	24.2	27.9	40.0	45.8	Au	0.021	0.02	0.049	0.068
Zn	171.3	180.7	251.3	268.0	Hg ^A	0.451	0.558	1.123	1.289
As	30.44	33.38	49.4	57.24	Pb ^A	76.4	66.9	93.0	88.0
Se	4.9	5.2	5.9	4.84	Th	8.1	8.7	8.73	8.92
Rb	102.2	105.	67.1	71.6	U	14.7	18.9	21.4	24.3

Schicht 4

Wurzel
($\mu\text{gr/gr}$)

Element	A	B	C	D	Element	A	B	C	D
Na %	2.14	2.03	1.86	1.79	Sr	118.	103.	94.	119.
Al %	0.31	0.084	0.072	0.13	Zr ⁺	259.	156.	106.	153.
K %	1.11	1.13	0.95	1.05	Cd ^A	0.61	0.87	2.11	4.47
Ca %	0.5	0.94	0.6	0.97	Sb	0.24	0.19	0.19	0.34
Sc ⁺	0.62	0.23	0.15	0.32	Cs	0.44	0.13	0.073	0.185
Ti %	0.077	0.016	-	0.043	Ba	16.1	-	9.58	15.14
V	15.84	9.1	9.18	12.24	La	1.76	1.26	0.88	1.61
Cr	7.25	3.17	3.86	6.0	Ce ⁺	4.2	2.02	1.06	2.6
Mn	283.	252.	113.	129.	Eu ⁺	0.0087	0.0038	0.0024	0.0056
Fe %	0.96	0.58	0.115	0.25	Yb ⁺	0.29	0.16	0.11	0.2
Co	2.97	2.16	0.914	1.6	Hf ⁺	10.	5.35	3.93	5.58
Ni ^A	2.76	2.61	2.23	3.93	Au	0.0054	0.002	0.0025	0.0025
Cu ^A	13.65	19.6	19.5	26.84	Hg ^A	0.145	0.109	0.162	0.240
Zn	80.4	78.0	54.7	91.0	Pb ^A	12.1	6.5	3.04	7.3
As ^A	15.5	10.54	4.46	8.05	Th ⁺	0.55	0.234	0.14	0.3
Br	273.	241.	160.	191.	U	0.13	0.09	-	-
Rb	10.7	5.12	4.5	6.16					

Schicht 5
Junge Triebe

Element	A	B	C	D	Element	A	B	C	D
Na %	6.34	5.59	3.58	4.54	Rb	6.6	4.81	4.36	6.6
K %	1.65	1.4	1.41	1.57	Sr	62.1	57.2	58.3	54.3
Ca %	0.5	0.45	0.53	0.334	Zr ⁺	137.3	79.8	130.6	49.3
Sc ⁺	0.159	0.062	0.088	0.12	Cd ^A	0.32	0.35	1.57	1.04
Cr	2.25	3.09	4.43	3.6	Sb	0.042	0.023	0.025	0.029
Fe	310.	128.	213.	289.	Ba	3.05	-	-	3.44
Mn	42.5	35.4	34.4	38.3	Cs	0.069	0.024	0.026	0.058
Co	0.42	0.36	0.32	0.33	Ce ⁺	1.22	0.43	0.303	0.496
Ni	1.38	1.34	1.34	1.22	Eu ⁺	0.013	0.005	0.008	0.011
Cu ^A	10.1	11.0	10.3	7.95	Yb ⁺	0.118	0.089	0.125	0.104
Zn	25.9	24.5	33.1	25.8	Hf ⁺	4.71	2.76	4.54	1.67
As ^A	0.14	0.24	0.24	0.86	Hg ^A	0.039	0.063	0.033	0.053
Br	589.	534.	338.	510.	Pb ^A	0.964	0.829	0.716	0.126
					Th ⁺	0.106	0.044	0.058	0.093

Schicht 6
unterer Stiel
($\mu\text{gr}/\text{gr.}$)

Element	A	B	C	D	Element	A	B	C	D
Na %	3.63	3.82	3.48	3.48	Rb	1.94	1.48	3.66	2.01
K %	-	-	0.87	0.65	Sr	50.1	46.7	69.6	45.2
Ca %	0.29	0.25	0.33	0.24	Zr ⁺	291.	198.	134.	76.45
Sc ⁺	0.085	0.068	0.036	0.033	Cd ^A	0.27	0.3	1.37	1.4
Cr	1.54	1.26	1.86	1.19	Sb	0.027	0.01	0.022	0.016
Mn	18.6	16.5	18.8	14.9	Cs	-	0.026	0.017	0.024
Fe	94.4	95.5	100.7	61.8	Ba	1.42	1.23	1.24	-
Co	0.18	0.15	0.3	0.125	Ce ⁺	0.2	0.19	0.15	0.15
Ni	0.46	0.45	0.24	0.38	Yb ⁺	0.17	0.1	0.075	0.042
Cu ^A	4.57	4.39	18.22	6.45	Hf ⁺	10.1	6.8	4.2	2.7
Zn	11.75	10.85	15.45	18.8	Hg ^A	0.032	0.048	0.031	0.072
As ^A	0.12	0.15	0.19	0.47	Pb ^A	0.36	0.56	0.42	0.54
Br	259.	327.	311.	353.	Th ⁺ *	0.098	0.064	0.038	0.03

Schicht 7
oberer Stiel
($\mu\text{gr.}/\text{gr.}$)

Element	A	B	C	D	Element	A	B	C	D
Na %	3.01	3.11	2.71	2.25	Rb	1.57	1.12	1.59	1.76
K %	-	-	0.87	0.65	Sr	30.	31.8	30.	31.7
Ca %	0.014	0.011	0.013	0.015	Zr ⁺	148.	144.	159.	110.
Sc ⁺	0.055	0.04	0.036	0.03	Cd ^A	0.17	0.19	1.22	1.31
Cr	1.27	1.08	1.0	1.1	Sb	0.016	0.007	0.008	0.016
Mn	14.26	9.0	18.32	11.41	Cs	0.028	0.026	0.013	0.029
Fe	101.3	84.0	40.2	46.1	Ce ⁺	0.144	0.182	0.12	0.07
Co	0.23	0.19	0.2	0.2	Yb ⁺	0.1	0.081	0.084	0.06
Ni	0.36	0.53	0.46	0.42	Hf ⁺	5.99	4.31	5.28	3.72
Cu ^A	4.72	3.87	2.76	4.58	Hg ^A	0.021	0.015	0.023	0.022
Zn	10.6	8.43	10.6	18.0	Pb ^A	0.813	0.647	0.847	0.569
As ^A	0.11	0.11	0.09	0.25	Th ⁺	0.06	0.04	0.04	0.03
Br	247.	250.	205.	166.					

Schicht 8
Blätter
($\mu\text{gr.}/\text{gr.}$)

Element	A	B	C	D	Element	A	B	C	D
Na %	5.2	5.04	3.58	3.76	Rb	2.72	2.36	2.58	2.9
Al %	0.036	0.071	-	0.027	Sr	45.4	43.5	50.4	51.6
K %	-	1.08	-	-	Zr +	548.	255.	145.	265.
Ca %	1.04	0.85	1.42	0.91	Cd ^A	0.42	0.53	2.71	4.41
Sc +	0.195	0.133	0.071	0.086	Sb	0.054	0.074	0.074	0.09
V	5.28	-	-	-	Cs	0.1	0.09	0.04	0.044
Cr	2.28	2.46	1.72	1.83	Ba	4.86	-	-	4.59
Mn	55.8	94.65	36.5	41.4	Ce +	0.61	0.6	0.26	0.4
Fe	381.	370.	214.	265.	Eu +	0.0009	0.00094	0.00046	0.00062
Co	0.29	0.32	0.32	0.28	Yb +	0.44	0.17	0.14	0.18
Ni	0.71	0.91	0.58	0.51	Hf +	19.4	9.01	5.17	9.44
Cu ^A	5.54	8.33	8.35	14.3	Hg ^A	0.095	0.089	0.101	0.238
Zn	39.3	41.6	71.9	144.9	Pb ^A	1.66	2.79	2.45	4.53
As ^A	0.33	0.33	0.29	1.3	Th +	0.18	0.12	0.043	0.061
Br	469.	400.	330.	313.					

Schicht 9
Blüten/Saat
($\mu\text{gr}/\text{gr.}$)

Element	A	B	C	D	Element	A	B	C	D
Na %	1.3	1.59	0.94	0.98	Rb	3.57	3.78	4.06	4.2
Al %	0.013	0.021	0.01	0.01	Sr	14.6	12.8	18.7	14.7
K %	1.07	1.19	1.22	1.3	Zr ⁺	786.	661.	140.	248.
Ca %	0.27	0.27	0.43	0.4	Cd ^A	0.09	0.1	0.87	0.53
Sc ⁺	0.19	0.17	0.04	0.11	Sb	0.027	0.039	0.032	0.05
V	2.67	1.94	1.95	1.16	Cs	0.026	0.034	0.013	0.023
Cr	1.29	1.94	0.97	1.24	Ce ⁺	0.168	0.137	0.08	0.09
Mn	22.57	35.53	24.13	27.38	Yb ⁺	0.41	0.32	0.068	0.31
Fe	96.8	171.	84.1	17.7	Hf ⁺	30.7	25.8	5.39	22.6
Co	0.19	0.21	0.18	0.2	Hg ^A	0.027	0.021	0.042	0.033
Ni	0.83	0.95	0.43	0.52	Pb ^A	1.25	1.89	1.5	2.3
Cu ^A	9.5	7.74	14.7	13.3	Th ⁺	0.29	0.16	0.077	0.2
Zn	19.1	19.1	31.0	26.0					
As ^A	0.093	0.197	0.186	0.458					
Br	124.	150.	94.	97.					

Tabelle 43: Vergleichsdaten für Ni, As und Hg, gewonnen durch INAA und AAS

		A	B	C	D
Hg, Schicht 8	INAA	94.5 \pm 5	88.9 \pm 5	90.9	259.0
(ng/g)	AAS	91.6 \pm 3.17	88.7 \pm 0.78	110.5 \pm 0.58	200.9 \pm 3.56
Hg, Schicht 5	INAA	44.5 \pm 5	70.6	–	54.3
(ng/g)	AAS	39.44 \pm 1.18	63.2 \pm 2.44	32.65 \pm 0.67	53.12 \pm 5.5
Hg, Schicht 4	INAA	145.3 \pm 36.4	109.3 \pm 19.3	150.3 \pm 40.5	262.6 \pm 45.1
(ng/g)	AAS	143.8 \pm 4.4	109.36 \pm 2.06	163.5 \pm 5.9	246.5 \pm 4.4
As, Schicht 4	INAA	16.76 \pm 3.6	11.37 \pm 2.1	4.73 \pm 0.28	8.61 \pm 0.21
(ug/g)	AAS	19.3	12.8	5.4	8.5
Ni, Schicht 3	INAA	33.39 \pm 6.9	28.94 \pm 15.0	21.4 \pm 3.9	33.6 \pm 13.0
(ng/g)	AAS	31.4 \pm 0.6	34.8 \pm 1.4	26.9 \pm 3.3	30.3 \pm 1.1

Tabelle 44: Regressionskoeffizienten ($R^2 \times 1000$) für Salzmarschbodenproben.

NA	AL	K	CA	SC	TI	V	CR	MN	FE	CO	NI	CU	ZN	AS	SE	RB	SR	ZR	CD	SB	CS	BA	LA	CE	EU	YB	HF	W	AU	H6	PB
NA	184	76	378	252	554	487	85	25	333	81	0	234	389	303	222	147	525	324	419	154	273	57	11	0	10	312	286	311	132	251	112
AL	184	88	781	83	82	818	23	234	365	123	469	11	18	5	0	465	73	361	153	60	423	87	0	112	22	0	366	25	220	56	5
K	76	88	61	3	115	4	4	322	0	5	535	15	80	20	488	167	122	42	11	4	109	86	107	30	21	96	76	107	141	4	39
CA	378	781	61	4	175	848	835	636	77	445	77	712	462	664	333	205	226	242	861	782	173	90	277	189	0	30	231	47	755	886	387
SC	252	83	3	4	3	88	150	10	591	15	85	17	6	2	70	460	193	164	7	10	685	1	373	304	218	13	119	13	0	29	51
TI	554	82	115	175	3	346	201	0	114	22	2	138	292	47	494	2	224	274	208	113	13	77	0	0	0	467	257	68	23	202	85
V	487	818	4	848	88	346	93	172	379	152	241	87	126	75	44	398	177	444	320	151	374	16	1	57	23	65	413	13	301	163	8
CR	85	23	4	835	150	201	93	394	153	419	0	701	553	295	24	38	187	19	647	733	50	22	446	164	0	33	7	188	480	795	628
MN	25	234	322	636	10	0	172	394	24	490	189	330	138	256	181	99	28	11	526	418	68	170	401	58	15	2	28	9	704	417	198
FE	333	365	0	77	591	114	379	153	24	18	189	98	19	39	108	524	55	571	0	92	681	22	363	425	54	14	502	5	6	76	194
CO	81	123	5	445	15	22	152	419	490	18	5	503	285	302	2	51	327	2	543	724	42	318	80	0	163	22	0	97	424	504	415
NI	0	469	535	77	85	2	241	0	189	189	5	96	162	104	187	563	3	316	1	6	414	220	7	293	270	20	348	224	130	20	179
CU	234	11	15	712	17	138	87	701	330	98	503	96	875	750	17	37	414	47	811	857	14	0	228	322	10	18	38	389	474	943	886
ZN	389	18	80	462	6	292	126	553	138	19	285	162	875	624	112	69	518	7	669	629	15	61	73	281	71	69	5	370	253	818	808
AS	303	5	20	664	2	47	75	295	256	39	302	104	750	624	6	0	286	18	671	589	1	0	204	409	4	44	21	479	474	665	563
SE	222	0	488	333	70	494	44	24	181	108	2	187	17	112	6	35	220	14	5	20	2	94	155	53	0	86	4	23	75	22	31
RB	147	465	167	205	460	2	398	38	99	524	51	563	37	69	0	35	21	460	39	1	891	166	31	374	399	3	431	5	137	16	150
SR	525	73	122	226	193	224	177	187	28	55	327	3	414	518	286	220	21	22	381	376	92	1	35	2	56	25	20	243	99	390	393
ZR	324	361	42	242	164	274	444	19	11	571	2	316	47	7	18	14	460	22	9	36	466	3	64	218	55	218	976	37	5	13	121
CD	419	153	11	861	7	208	320	647	526	0	543	1	811	669	671	5	39	381	9	775	60	14	239	107	12	34	14	362	728	845	557
SB	154	60	4	782	10	113	151	733	418	92	724	6	857	629	589	20	1	376	36	775	2	99	291	151	14	2	29	253	584	896	689
CS	273	423	109	173	685	13	374	50	68	681	42	414	14	15	1	2	891	92	466	60	2	41	118	331	263	1	428	0	88	7	79
BA	57	87	86	90	1	77	16	22	170	22	318	220	0	61	0	94	166	1	3	14	99	41	75	60	497	69	0	11	98	7	3
LA	11	0	107	277	373	0	1	446	401	363	80	7	228	73	204	155	31	35	64	239	291	118	75	373	8	44	40	66	430	321	132
CE	0	112	30	189	304	0	57	164	58	425	0	293	322	281	409	53	374	2	218	107	151	331	60	373	319	113	197	164	63	300	347
EU	10	22	21	0	218	0	23	0	15	54	163	270	10	71	4	0	399	56	55	12	14	263	497	8	319	25	62	2	46	6	23
YB	312	0	96	30	13	467	65	33	2	14	22	20	18	69	44	86	3	25	218	34	2	1	69	44	113	25	219	94	1	51	4
HF	286	366	76	231	119	257	413	7	28	502	0	348	38	5	21	4	431	20	976	14	29	428	0	40	197	62	219	38	6	7	100
W	311	25	107	47	13	68	13	188	9	5	97	224	389	370	479	23	5	243	37	362	253	0	11	66	164	2	94	38	132	292	296
AU	132	220	141	755	0	23	301	480	704	6	424	130	474	253	474	75	137	99	5	728	584	88	98	430	63	46	1	6	132	550	261
H6	251	56	4	886	29	202	163	795	417	76	504	20	943	818	665	22	16	390	13	845	896	7	7	321	300	6	51	7	292	550	783
PB	112	5	39	387	51	85	8	628	198	194	415	179	886	808	563	31	150	393	121	557	689	79	3	132	347	23	4	100	296	261	783
STOP	--																														

Tabelle 45: Regressionskoeffizienten ($R^2 \times 1000$) für Salzmarschpflanzenproben.

```

RUN ASTER
WELCHES PROGRAMM?
0 = stop
1 = Eingabe von Daten
2 = Veraenderung von Daten
3 = Ausdruck der Werte
4 = Auswertung
4

```

NA	AL	K	CA	SC	TI	V	CR	MN	FE	CO	NI	CU	ZN	AS	SE	RB	SR	ZR	CD	SB	CS	BA	LA	CE	EU	YB	HF	W	AU	H6	PE
NA	0	426	49	50	136	39	0	46	563	70	37	238	6	109	946	4	1	66	10	116	12	721	142	14	36	58	152	0	453	4	114
AL	0	95	14	892	932	827	861	718	163	801	479	85	128	804	42	832	594	90	6	512	977	726	632	918	884	1	140	0	948	173	869
K	426	95	150	131	30	339	34	202	376	151	134	259	275	193	508	30	60	123	97	336	98	688	442	86	644	144	85	0	85	310	267
CA	49	14	150	0	774	230	1	42	29	23	14	27	367	19	25	111	120	41	312	127	12	12	0	19	544	3	88	0	559	313	65
SC	50	992	131	0	945	713	577	650	177	749	449	85	78	751	13	585	406	22	0	473	925	688	753	847	70	148	10	0	869	123	745
TI	136	932	30	774	945	999	920	64	347	409	1	258	11	493	200	920	638	784	15	69	919	999	916	961	992	976	838	0	900	40	898
V	39	827	339	230	713	999	940	763	266	846	786	309	352	856	140	674	923	213	266	816	792	934	758	926	959	47	376	0	836	727	830
CR	0	961	34	1	577	920	940	481	166	613	704	203	93	600	9	574	723	104	62	531	646	863	712	711	166	8	153	0	685	220	482
MN	46	718	202	42	650	64	763	481	275	936	539	238	184	920	13	382	636	28	1	577	723	792	269	799	2	1	48	0	327	193	775
FE	563	163	376	29	177	347	266	166	275	383	383	559	32	420	437	190	209	13	22	380	132	801	456	241	3	4	1	0	592	64	299
CO	70	801	151	23	749	409	846	613	936	383	658	314	196	988	19	548	710	39	13	664	801	843	608	912	32	0	55	0	528	231	941
NI	37	479	134	14	449	1	786	704	539	383	658	576	108	644	7	399	802	82	101	801	434	782	409	686	78	12	118	0	4	291	469
CU	238	85	259	27	85	258	309	203	238	559	314	576	257	351	205	87	429	141	336	677	92	487	7	267	1	71	105	0	511	428	309
ZN	6	128	275	367	78	11	852	93	184	32	196	108	257	233	9	4	286	46	649	357	145	108	744	182	188	10	80	0	27	865	412
AS	109	804	193	19	751	493	856	600	920	420	988	644	351	233	43	526	685	31	26	698	795	858	633	892	19	2	41	0	588	263	876
SE	946	42	508	25	13	200	140	9	13	437	19	7	205	9	43	12	18	101	18	81	0	581	474	0	160	69	200				

Tabelle 46: Regressionskoeffizienten und Steigungen der Ausgleichsgerade einiger Elementkombinationen in Pflanzensegmenten.

Verhältnis	Blüte/Saat		Blätter		Triebe		Wurzel	
	R ²	Steigung	R ²	Steigung	R ²	Steigung	R ²	Steigung
Cr/Co	0.8054	28.6	0.0252	2.7256	0.8956	-19.22	0.3116	
Cr/Ni	0.7413	1.432	0.8466	1.854	0.1542	- 5.18	0.2354	
Cr/Cu	0.7686	- 0.113	0.269	-0.05	0.024	- 0.1	0.04	- 0.07
Cr/Zn	0.584	- 0.054	0.478	-0.005	0.581	0.1786	0.276	
Ni/Cn	0.9986	- 0.076	0.315	-0.0267	0.75	0.0456	0.4977	0.0958
Ni/Zn	0.9199	- 0.0409	0.6123	-0.0028	0.024	0.00275	0.7189	0.041
Ni/As	0.2234	- 3.34	0.374	-0.584	0.983	- 0.212	0.0054	
Ni/Se	0.838	- 9.62	0.67	-5.95	0.839	- 2.33	0.2385	139.9
Ni/Sr	0.688	- 0.082	0.92	-0.0433	0.8167	0.0194	0.6082	0.047
Ni/Cd	0.9083	- 0.627	0.738	-0.079	0.138	- 0.043	0.5964	
Ni/Sb	0.059	- 6.0	0.1835	-5.107	0.1068	2.65	0.943	10.0
Ni/Hg	0.918	-26.45	0.471	-1.68	0.1361	- 1.884	0.65	
Ni/Pb	0.0337	- 0.099	0.2134	-0.067	0.9837	0.186	0.086	
Cu/Zn	9.211	0.536	0.904	0.0712	0.015	0.0414	0.116	
Cu/Cd	0.9099	8.22	0.785	1.71	0.099	- 0.69	0.837	2.8
Cu/Hg	0.9359	349.8	0.868	47.99	0.349	-171.3	0.549	
Se/Na	0.765	- 8.08x10 ⁻⁵	0.996	-4.27x10 ⁻⁵	0.485	-4.27x10 ⁻⁵	0.9764	-6.65x10 ⁻⁴
Se/Mn	0.056	- 0.0012	0.542	-0.001	0.051	-0.002	0.9197	-0.0012
Se/Fe	0.148	- 2.8x10 ⁻⁴	0.945	-4.3x10 ⁻⁴	0.1	-1.24x10 ⁻⁴	0.802	-2.55x10 ⁻⁵
Se/Cu	0.81	0.0078	0.484	0.0068	0.743	-0.021	0.729	0.017
Se/Cd	0.719	0.0634	0.8466	0.0174	0.474	0.037	0.868	0.057
Se/Pb	0.317	0.034	0.382	0.018	0.916	-0.084	0.363	-0.017

Tabelle 47: Mittlere Elementgehalte in Pflanzensegmenten von Aster tripolium (mg/kg).

Element	Wurzel		Rosettenbl.		Unterer Stiel		Oberer Stiel		Obere Blätter		Blüte + Saat		MW 5-9 A+B	MW 5-9 C+D
Probe Nr.	A+B/2	C+D/2	A+B	C+D	A+B	C+D	A+B	C+D	A+B	C+D	A+B	C+D		
Na %	2.09	1.83	5.97	4.06	3.73	3.48	3.06	2.48	5.12	3.67	1.45	0.96	3.87	2.93
Ca %	0.72	0.79	0.48	0.43	0.27	0.29	0.013	0.014	0.95	1.17	0.26	0.42	0.395	0.465
Sc +	0.425	0.235	0.111	0.104	0.077	0.035	0.048	0.033	0.164	0.078	0.178	0.076	0.116	0.065
Cr	5.21	4.93	2.67	4.02	1.4	1.53	1.18	1.03	2.37	1.78	1.62	1.1	1.85	1.89
Mn	267.5	121.0	38.95	36.35	17.5	16.8	11.6	14.9	75.2	38.9	29.1	25.8	34.5	26.55
Fe	7688.0	1889.0	219.0	215.0	95.0	81.3	92.7	43.2	375.5	239.7	133.9	100.9	183.2	143.2
Co	2.57	1.26	0.39	0.33	0.165	0.214	0.208	0.2	0.308	0.304	0.2	0.188	0.254	0.247
Ni	2.69	3.08	1.36	1.28	0.452	0.311	0.444	0.442	0.805	0.543	0.889	0.474	0.788	0.61
Cu A	16.6	23.2	10.5	9.14	4.48	12.3	4.3	3.67	6.94	11.3	8.62	14.0	6.97	10.1
Zn	79.16	72.88	25.17	29.45	11.3	17.13	9.52	14.33	40.45	108.4	19.1	28.5	21.1	39.56
As A	16.1	6.95	0.19	0.55	0.14	0.33	0.11	0.17	0.33	0.79	0.15	0.32	0.184	0.432
Br	257.0	175.5	561.5	424.0	293.0	332.0	248.5	185.5	434.5	321.5	136.5	95.7	334.8	271.7
Rb	7.91	5.32	5.7	5.48	1.71	2.83	1.35	1.68	2.56	2.74	3.68	4.13	3.0	3.37
Sr	100.4	106.7	59.65	56.3	48.4	57.4	30.9	30.9	44.45	51.0	13.7	16.7	39.4	53.2
Zr +	207.5	129.5	108.6	89.95	244.5	105.2	146.0	134.2	401.25	205.0	723.5	139.5	325.0	145.6
Cd A	0.74	3.29	0.335	1.3	0.287	1.39	0.18	1.27	0.475	3.56	0.095	0.7	0.274	1.64
Sb	0.216	0.267	0.033	0.027	0.017	0.019	0.0115	0.012	0.044	0.082	0.33	0.041	0.0316	0.034
Cs	0.282	0.129	0.042	0.042	0.026	0.021	0.027	0.021	0.095	0.043	0.03	0.018	0.045	0.029
Ce +	3.11	1.83	0.825	0.4	0.193	0.154	0.163	0.095	0.608	0.326	0.153	0.085	0.388	0.212
Yb +	0.227	0.156	0.104	0.115	0.137	0.0584	0.092	0.072	0.305	0.161	0.365	0.187	0.2	0.119
Hf	7.68	4.76	3.74	3.1	8.46	3.43	5.15	4.5	14.2	7.31	28.2	13.97	11.95	6.46
Hg A	0.127	0.201	0.051	0.043	0.04	0.052	0.018	0.022	0.092	0.169	0.024	0.038	0.045	0.065
Pb A	9.29	5.17	0.897	0.988	0.458	0.481	0.73	0.71	2.23	3.49	1.56	1.9	1.18	1.51
Th +	0.39	0.22	0.075	0.076	0.081	0.034	0.051	0.034	0.152	0.052	0.22	0.14	0.12	0.067

Tab.48:

Vergleichsanalyse von IAEA-Material SDN-1/2 (marine sediment)
Mittelwerte aus 2 Bestrahlungen à 4 Proben [mg/kg].

Element	Mittelwert eigene Messung	Standardabweichung	Mittelwert IAEA
Na *	1110.	40.	1040.
K	1460.	90.	1540.
Ca	5660.	1400.	5320.
Sc	6.13	1.0	7.6
Cr	168.9	16.	148.8
Mn	716.	21.7	777.1
Fe	3814.	479.	3640.
Co	13.5	1.3	12.1
Ni *	42.5	17.1	31.
Zn *	438.	79.	439.
As *	49.2	9.2	49.95
Se *	3.78	0.58	2.9
Br *	64.6	2.85	51.97
Rb *	68.6	2.03	74.19
Sr *	291.9	43.5	290.7
Ag *	3.23	1.33	2.3
Cd *	10.9	0.59	11.
Sb *	3.26	0.11	3.62
Cs *	4.11	0.68	4.89
Ba *	281.2	43.4	289.25
La	29.34	0.9	31.91
Ce	93.65	11.3	60.25
Eu *	1.07	0.2	1.16
Tb *	0.88	0.07	0.86
Yb *	2.5	0.19	2.25
Au *	0.036	0.004	0.0355
Hg	0.78	0.1	1.46
Th	8.13	0.7	7.04

* Werte liegen innerhalb des von IAEA angegebenen Confidence Intervals mit hoher signifikanz ($\alpha = 0.05$).

Tab: 49: Spurenelementgehalte in Probenbank-Kontroll-Material
Fichtennadeln [mg/kg].

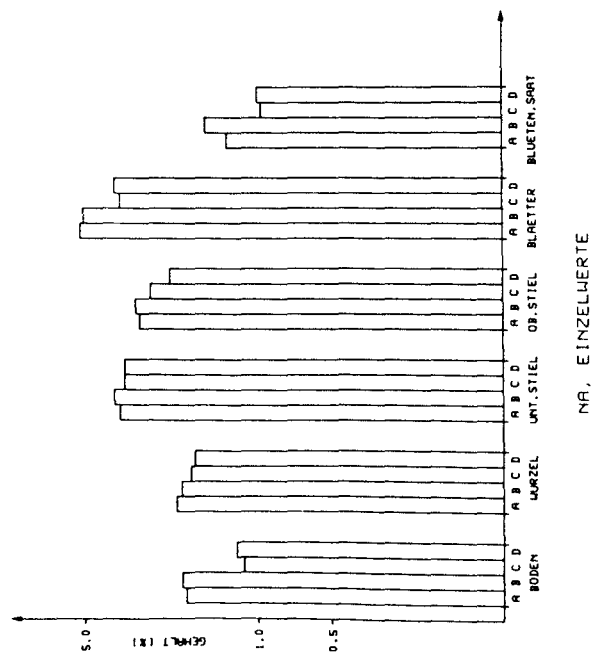
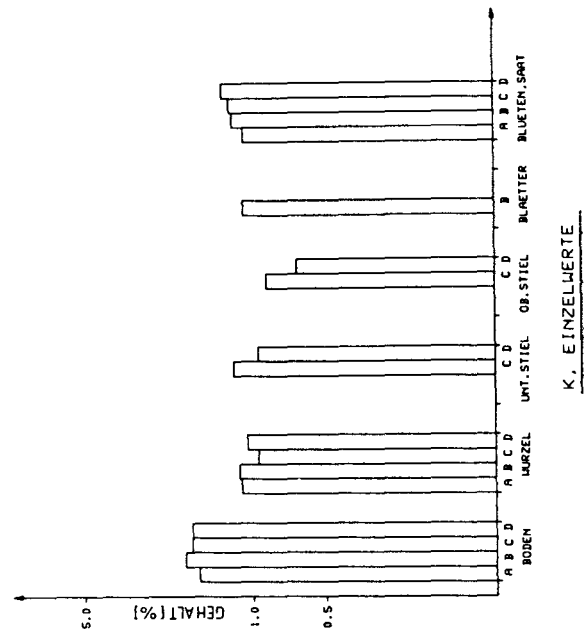
Element	Mittelwert	Standardabweichung	Anzahl der Messungen
Ca %	0.93	0.13	7
K %	0.66	0.05	7
Fe	972.	108.	8
Mn	746.	80.6	4
Zn	82.2	11.1	9
Na	76.6	7.7	7
Ba	55.	7.8	6
Zr	27.5	5.9	6
Sr	21.7	3.3	3
Rb	7.68	0.74	8
Cr	4.25	0.45	7
Br	3.46	0.56	3
Ni	2.99	1.6	4
Hf	0.966	0.18	7
As	0.859	0.04	4
Co	0.692	0.15	6
Mo	0.501		1
La	0.322	0.09	3
W	0.319		1
Sb	0.195	0.05	8
Ag	0.155	0.07	2
Se	0.128	0.07	4
Th	0.088	0.022	7
Cs	0.083	0.016	9
Hg	0.077	0.003	3
Hg (AAS)	0.05	0.0009	
Sc	0.066	0.014	8
Yb	0.028	0.004	5
Tb	0.0074	0.002	3
Eu	0.0064	0.0008	4
Au	0.0007	0.00004	2

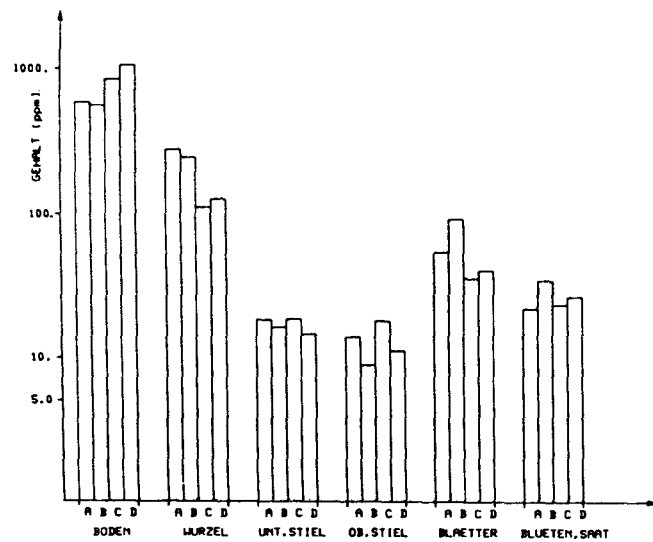
Tab: 50: Spurenelementgehalte in Probenbank-Kontroll-Material
Muscheln [mg/kg].

Element	Mittelwert	Standardabweichung	Anzahl der Messungen
Ca %	0.893	0.097	4
Na %	0.26	0.038	6
K %	0.28	0.041	4
Fe	1530.	136.3	7
Zn	169.6	20.3	7
Mn	140.	20.4	4
Br	37.7	3.19	4
Ba	35.8	9.46	5
Sr	31.3	2.33	6
Cr	14.8	7.5	7
Zr	9.2	1.86	6
Ni	7.19	0.71	4
Rb	5.16	0.84	7
Se	2.95	0.24	7
Ce	2.24	0.15	4
Co	1.36	0.27	7
Ag	0.78	0.211	6
Hg	0.67	0.093	7
Th	0.371	0.143	7
Cs	0.346	0.056	7
Sc	0.221	0.01	7
Hf	0.212	0.054	7
Sb	0.0978	0.0142	7
Yb	0.0508	0.0126	6
Eu	0.0482	0.024	5
Sn	0.026		1
Tb	0.023	0.0027	5

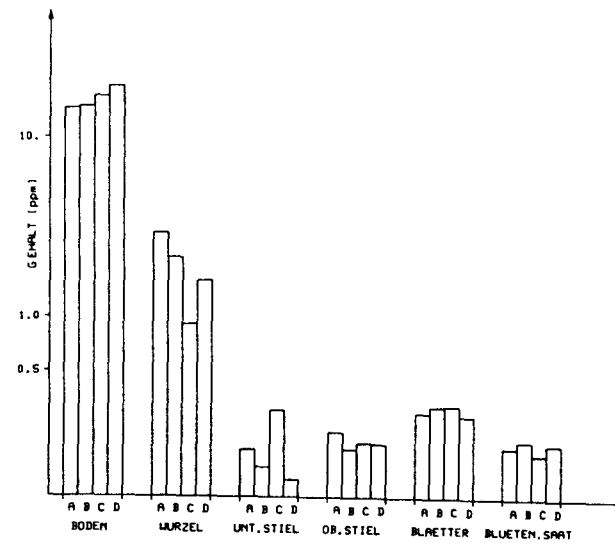
11. Abbildungen

Abb. 18 - 38: Einzelelementverteilung in Boden und Pflanzen von Strodoorpepolder (A, B) und Westerwaarde (C, D).

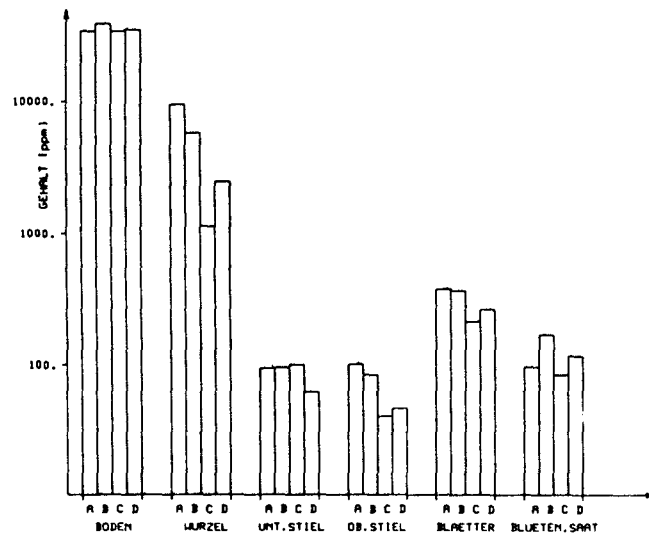




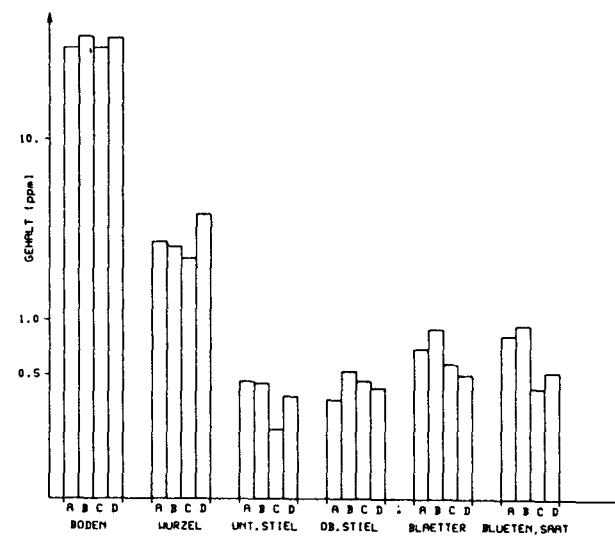
MN, EINZELWERTE



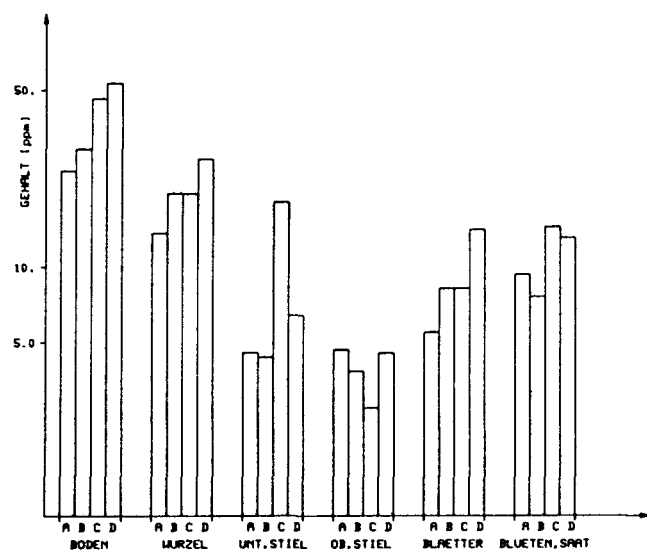
CO, EINZELWERTE



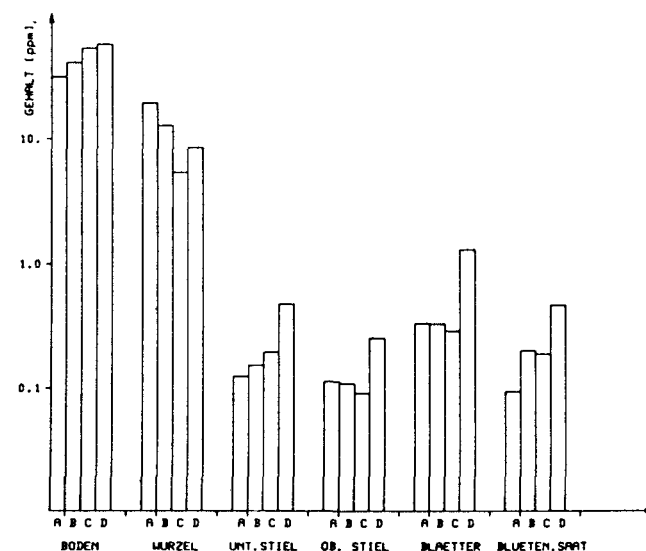
FE, EINZELWERTE



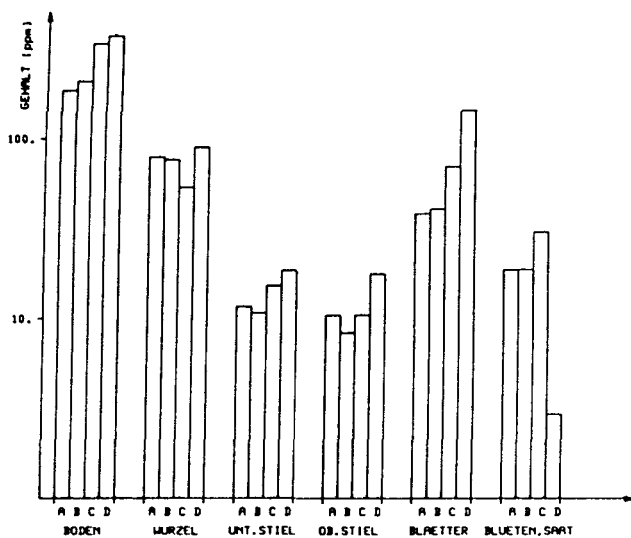
NI, EINZELWERTE



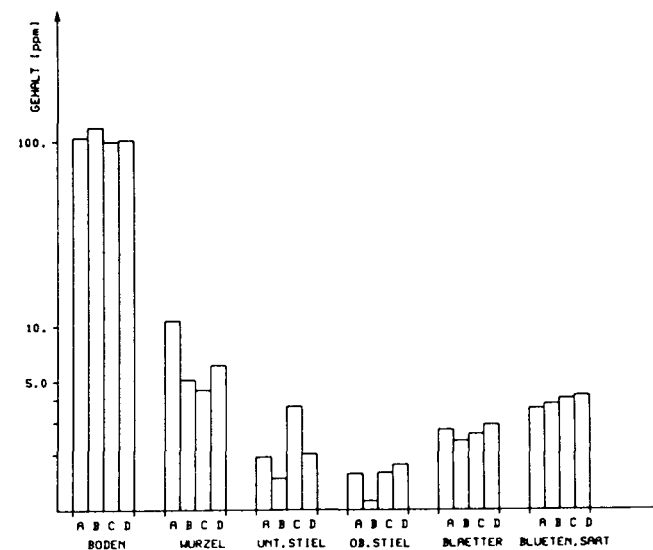
CU, EINZELWERTE



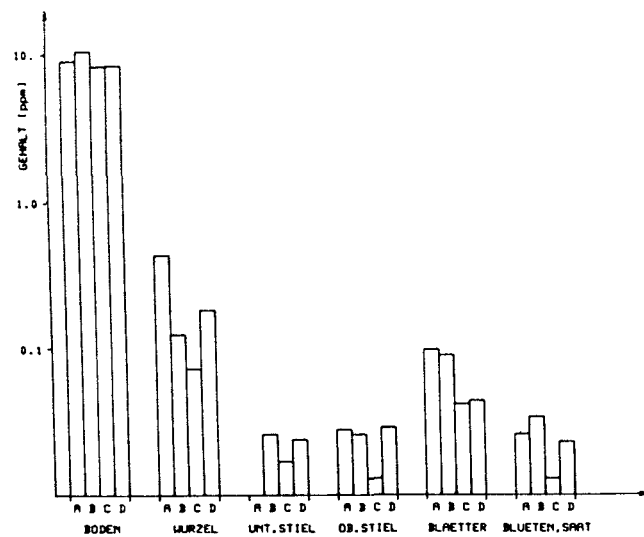
AS, EINZELWERTE



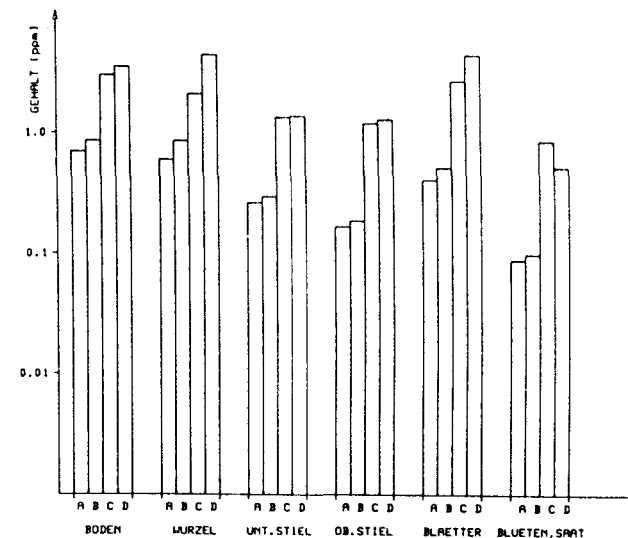
ZN, EINZELWERTE



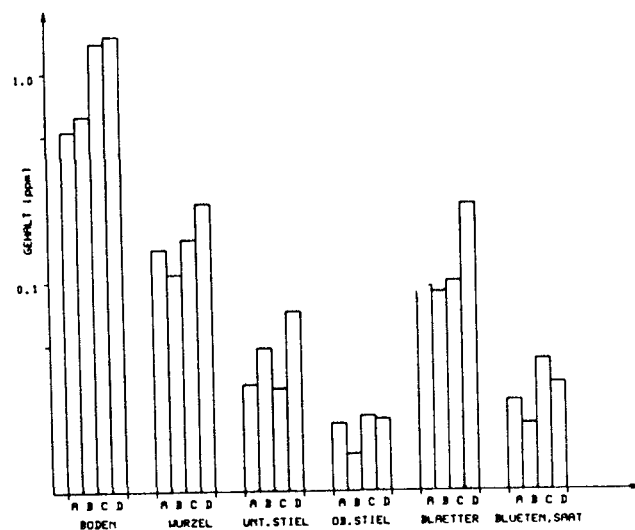
RB, EINZELWERTE



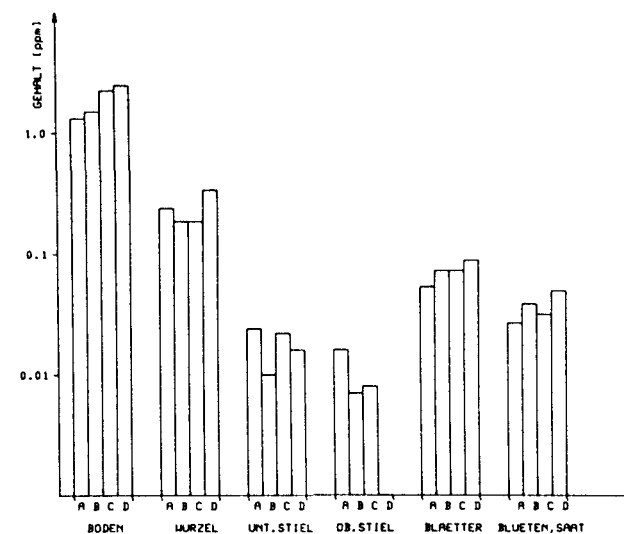
CS, EINZELWERTE



CD, EINZELWERTE



HG, EINZELWERTE



SB, EINZELWERTE

Abb. 39 - 42: Elementgehalte in vier Probenbank-Kontrollmaterialien.

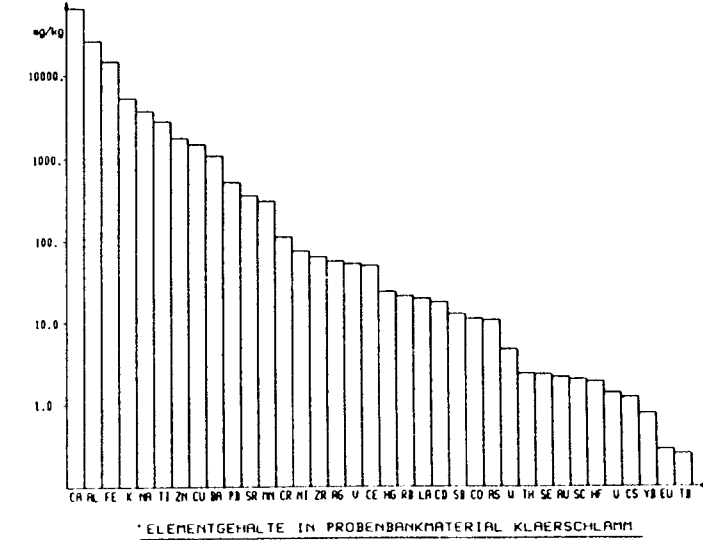
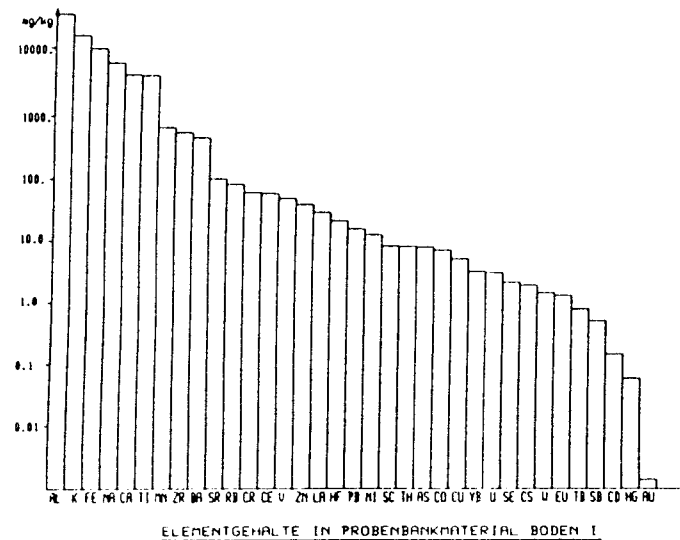
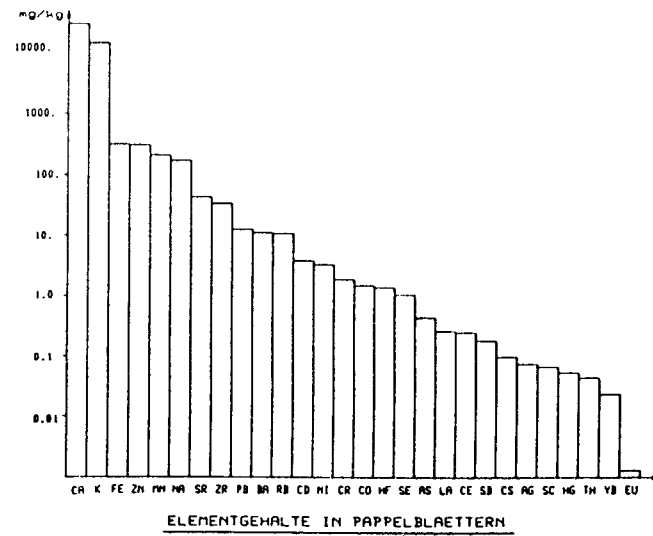
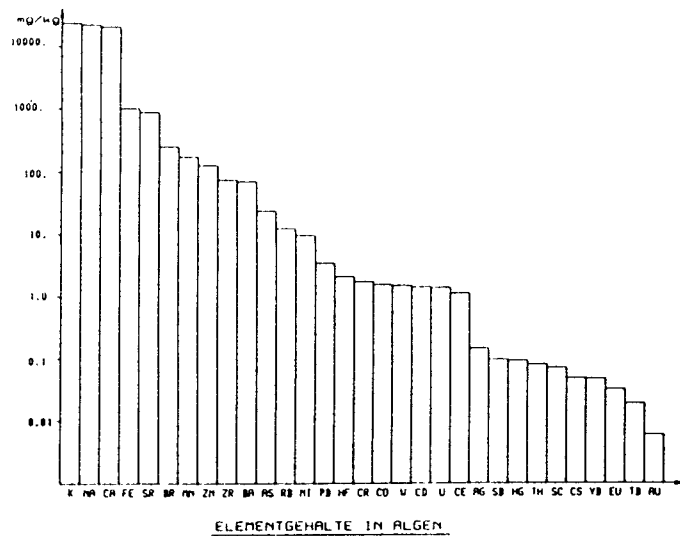
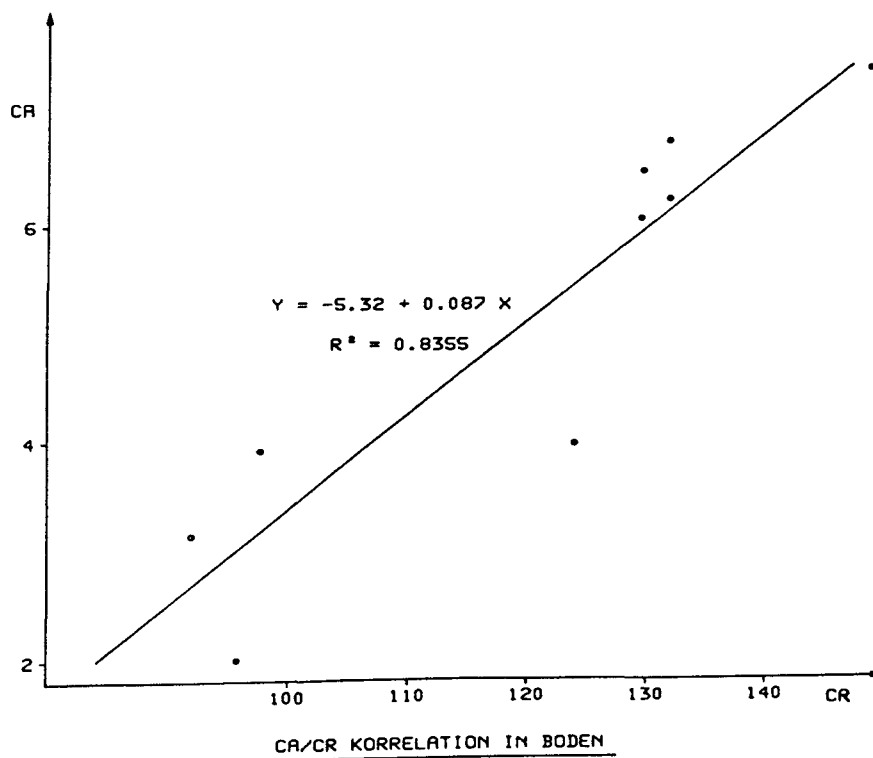
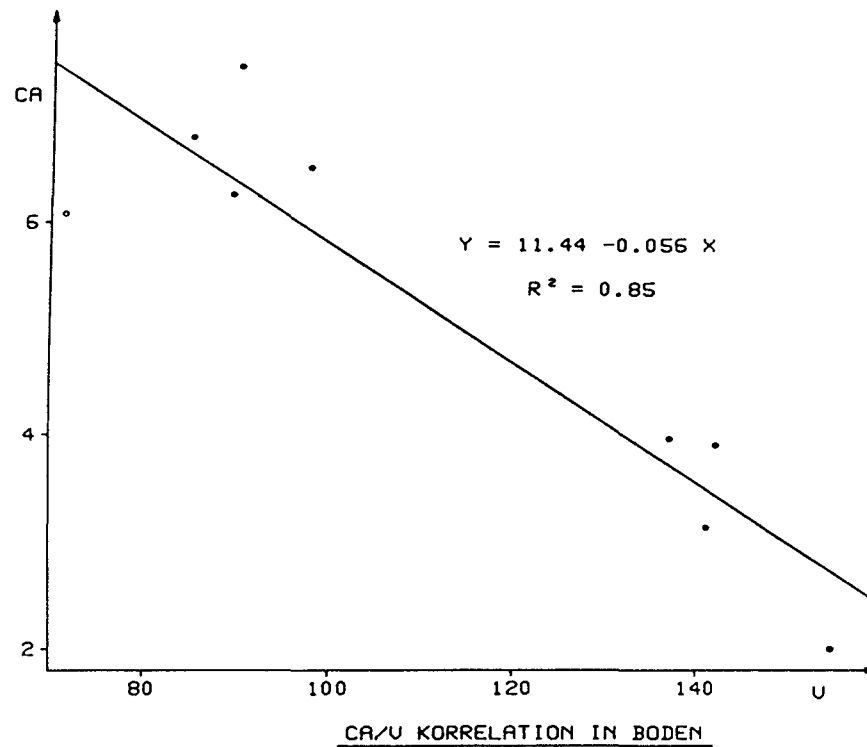
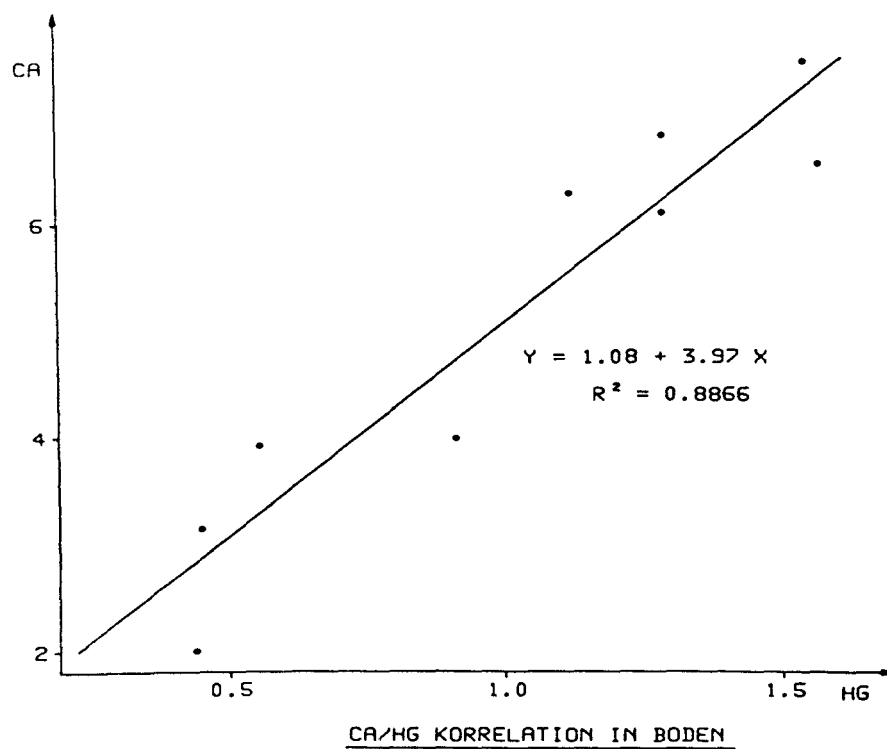
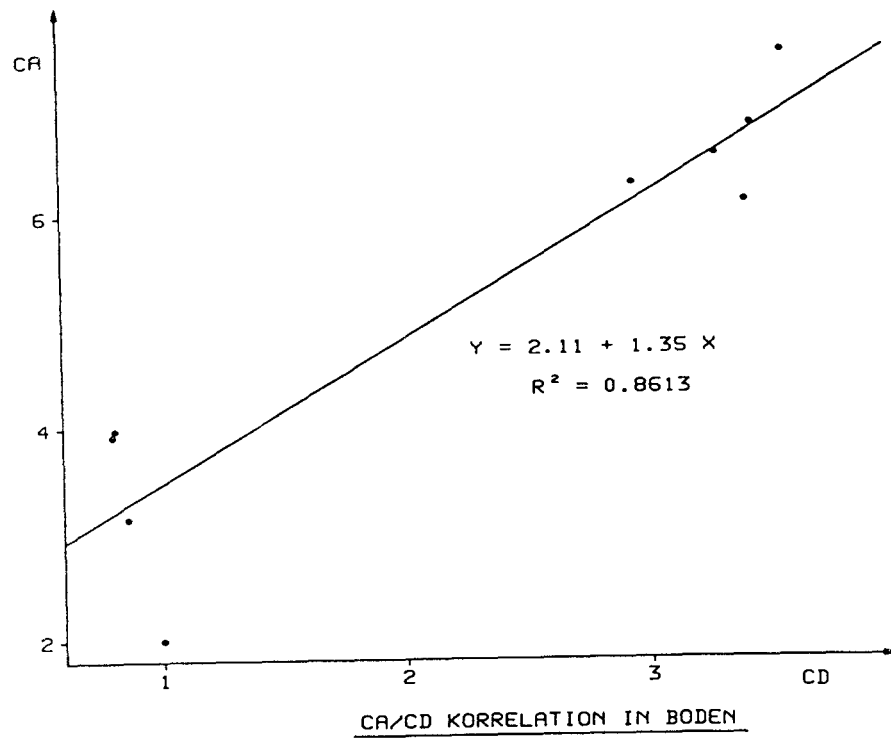
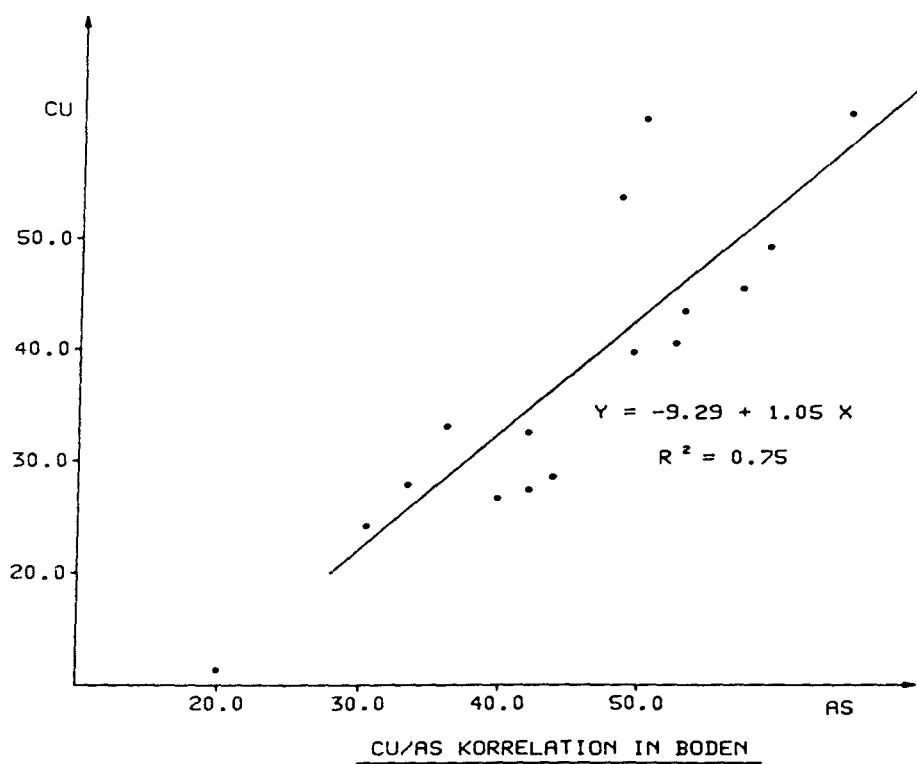
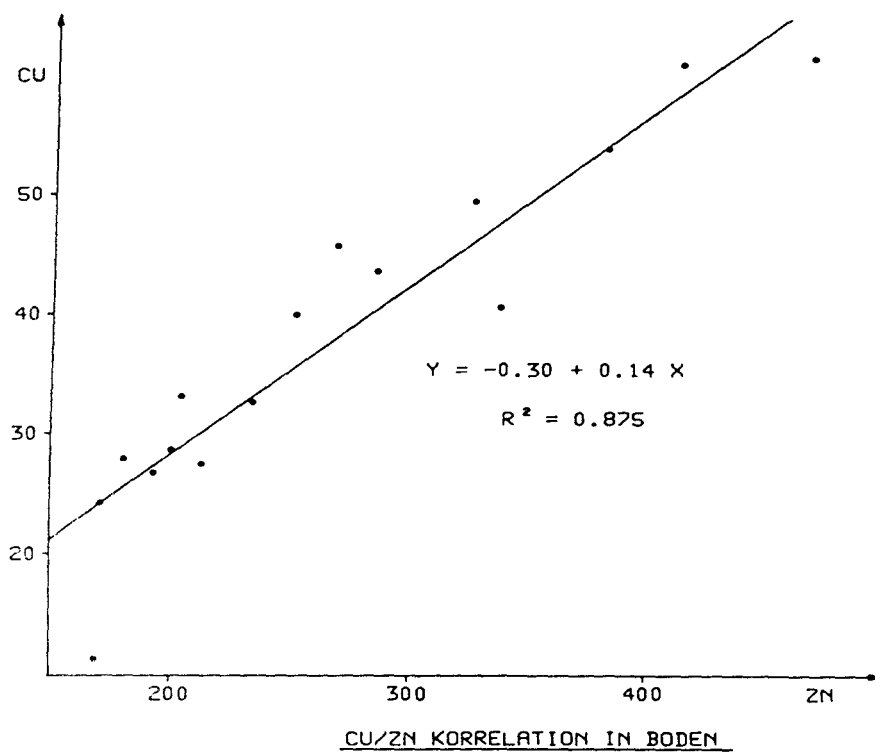
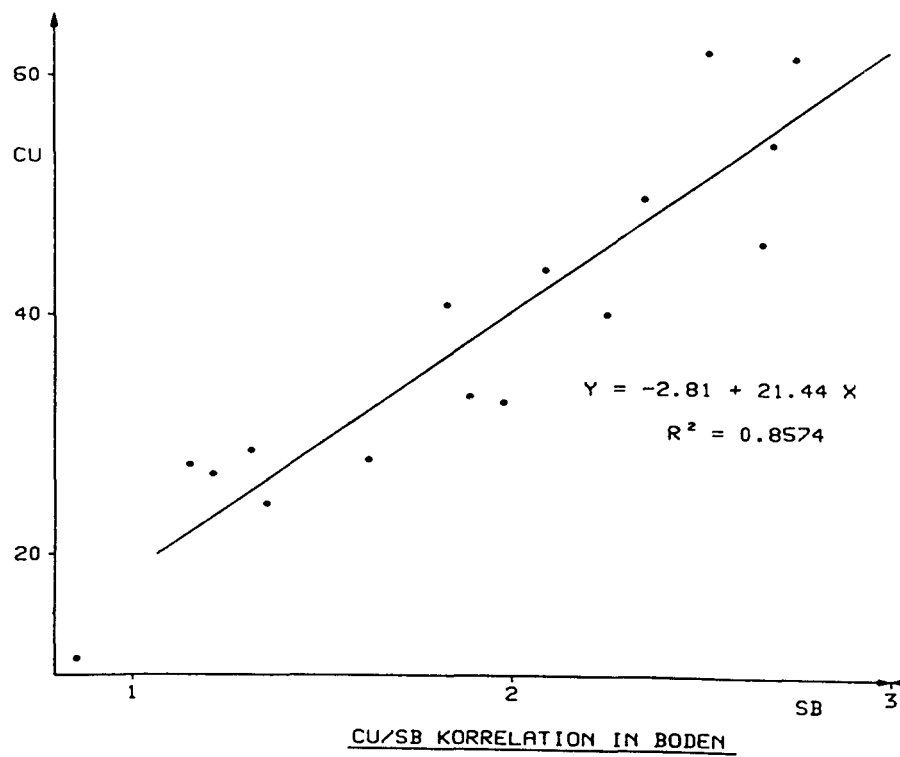
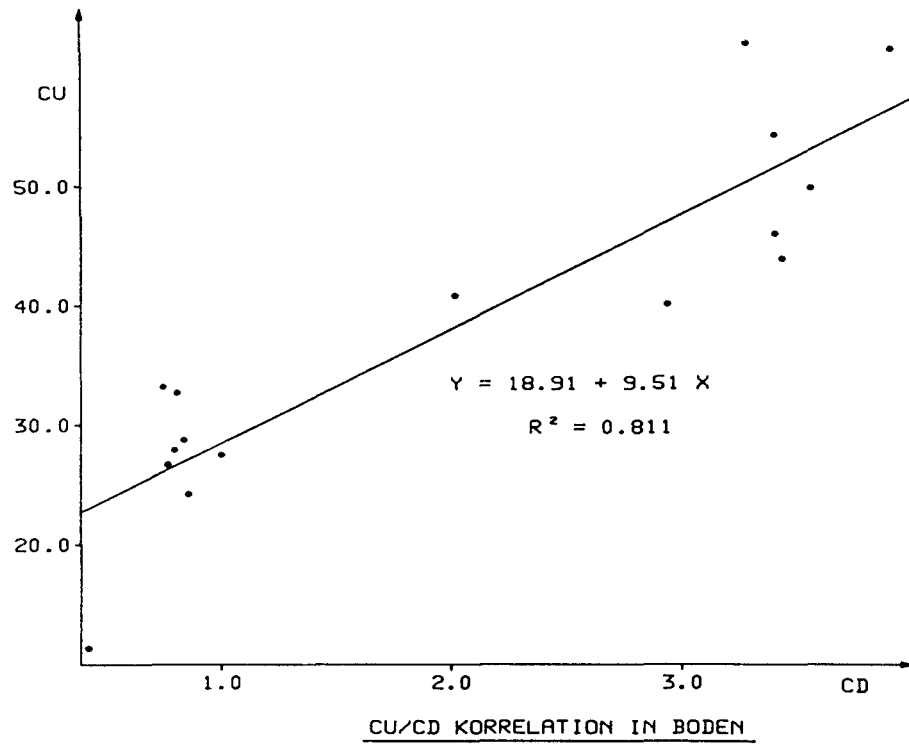


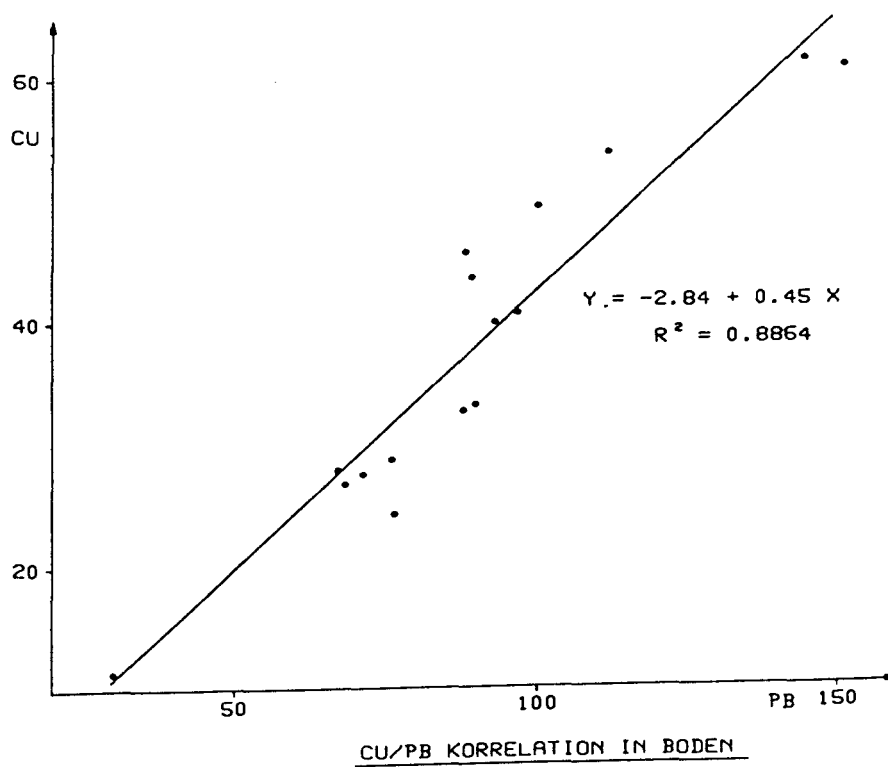
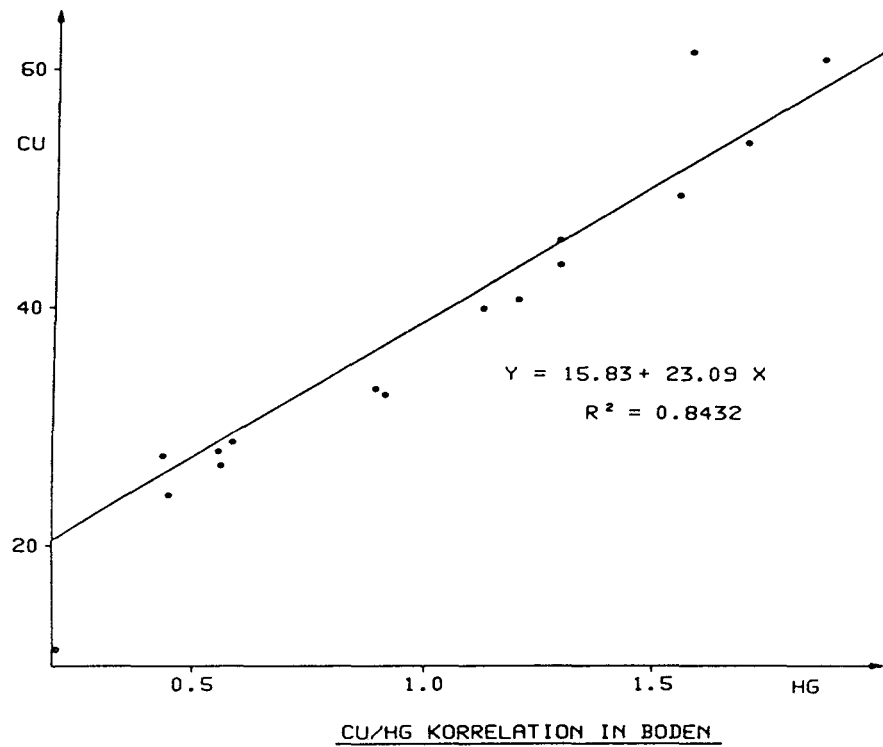
Abb. 43 - 58: Einige signifikante ($R^2 \geq 0.75$) Elementverhältnisse in Salzmarschböden.

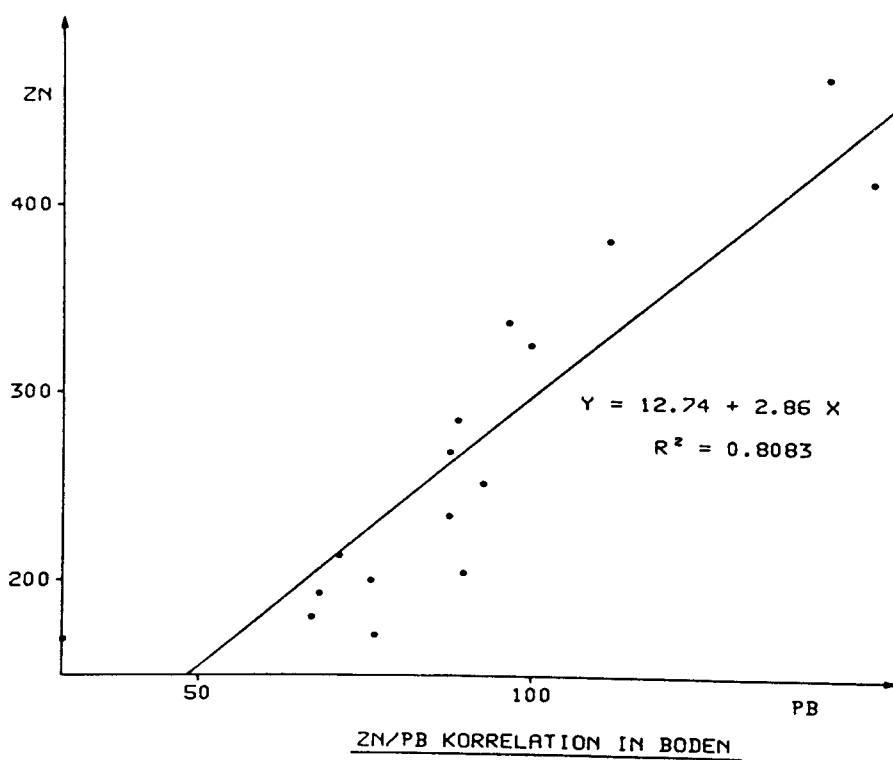
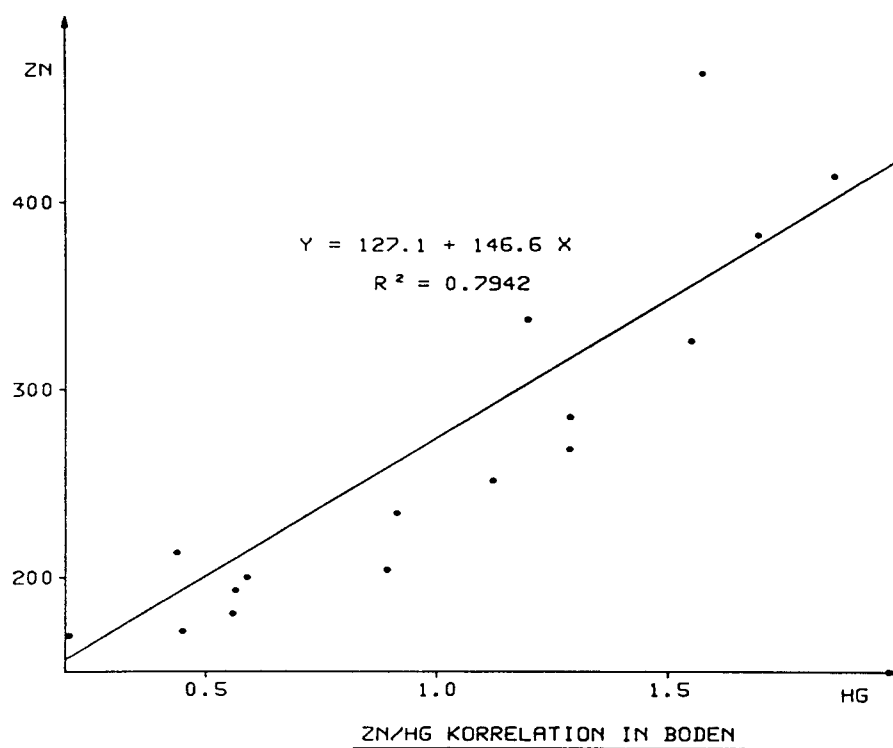


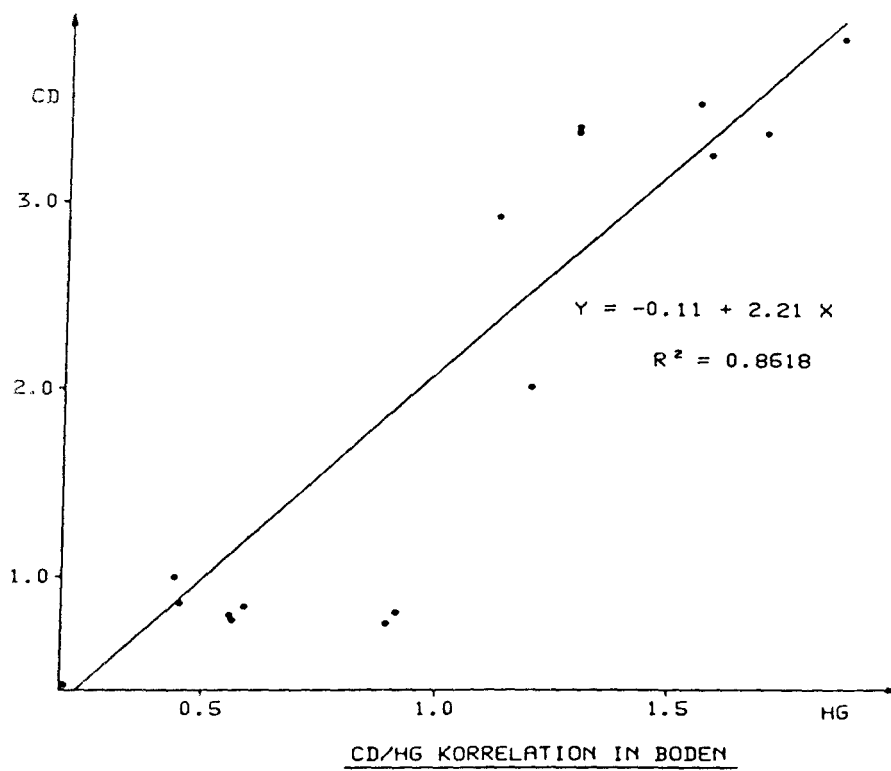
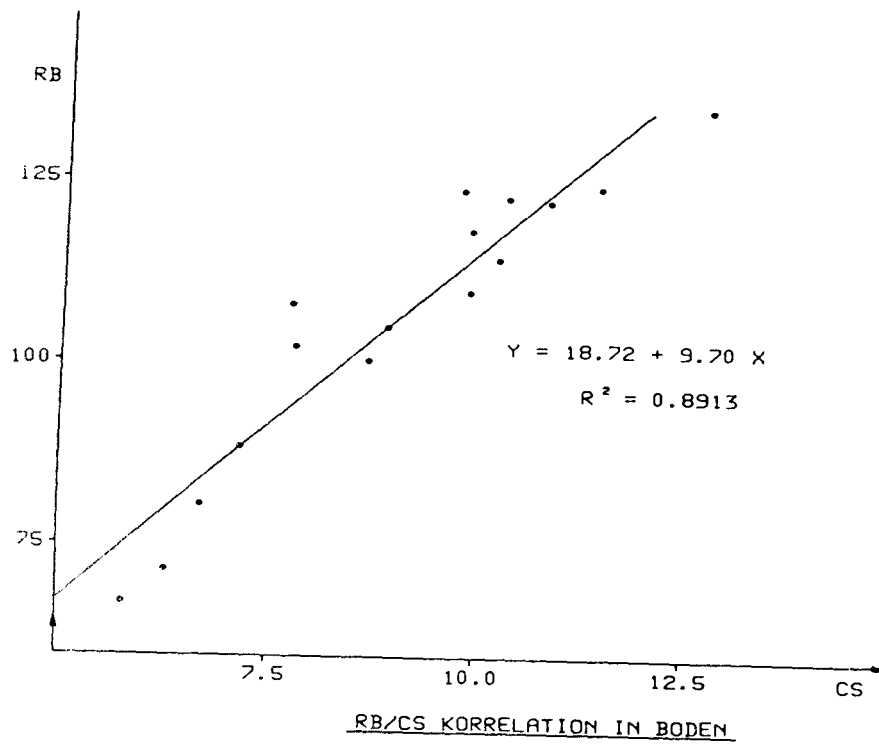












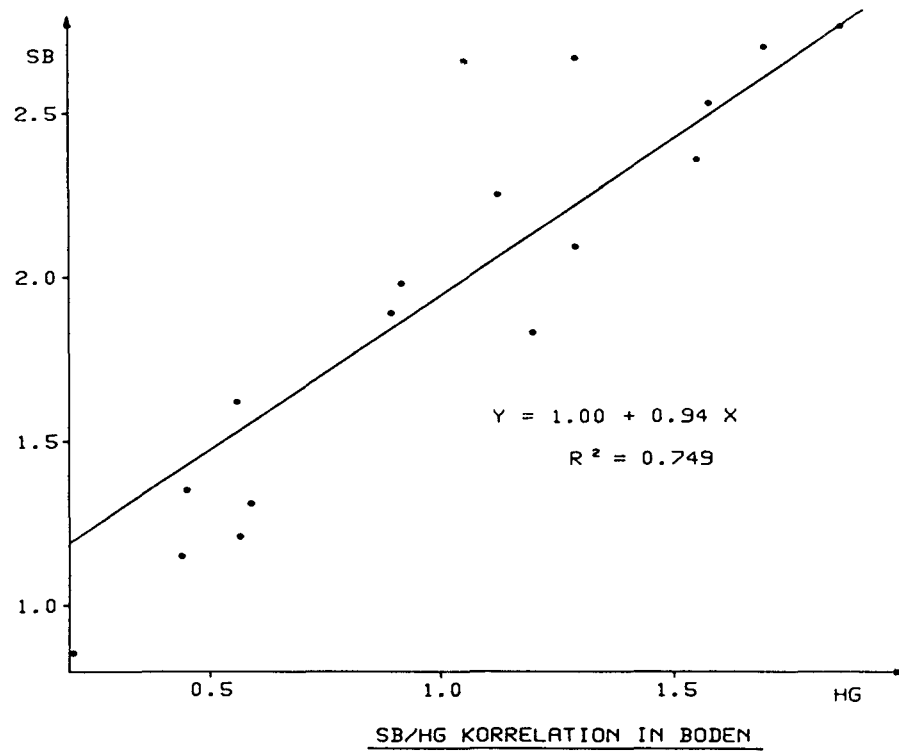
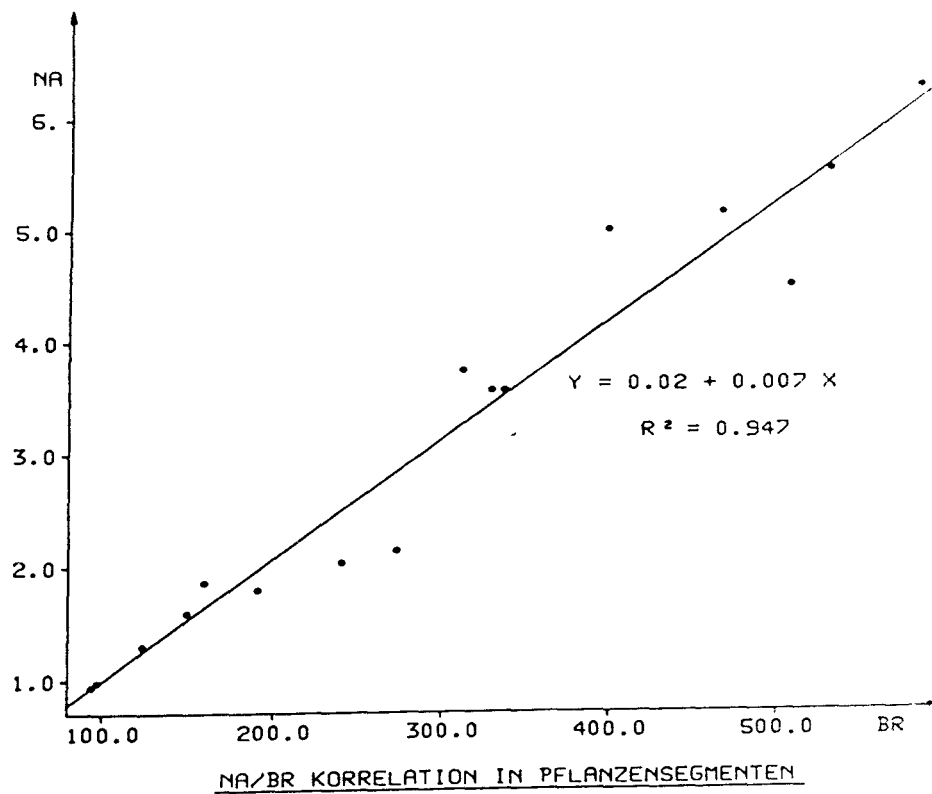
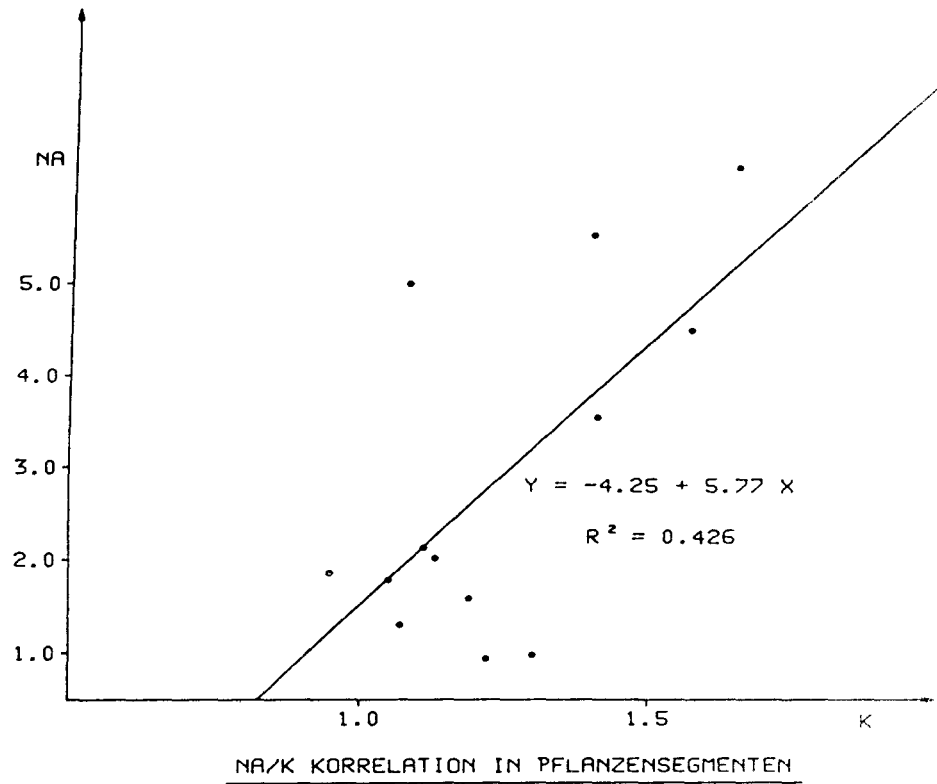
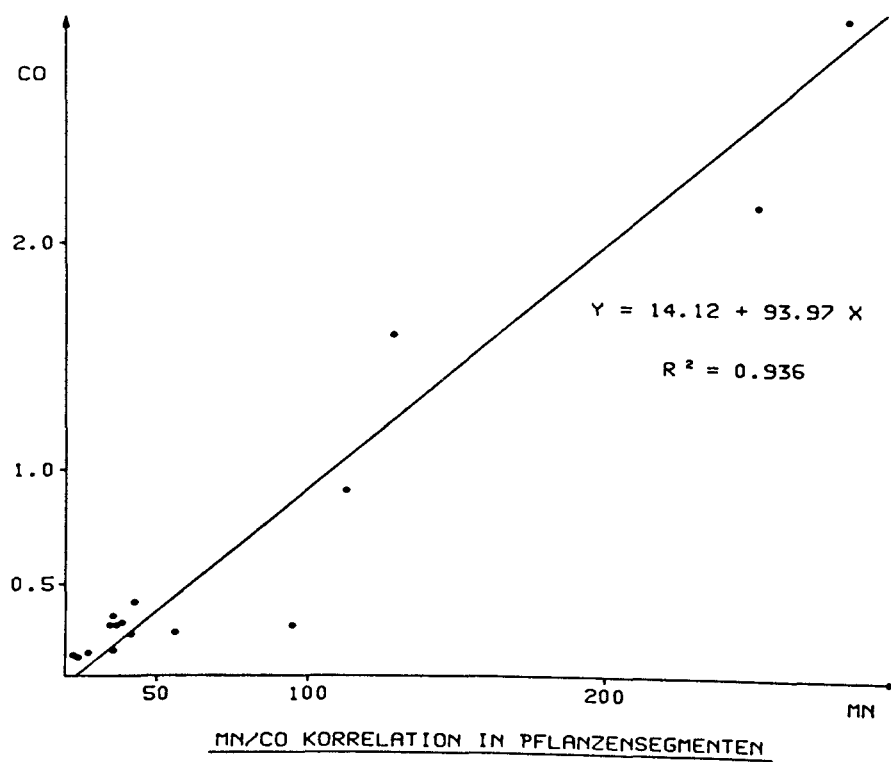
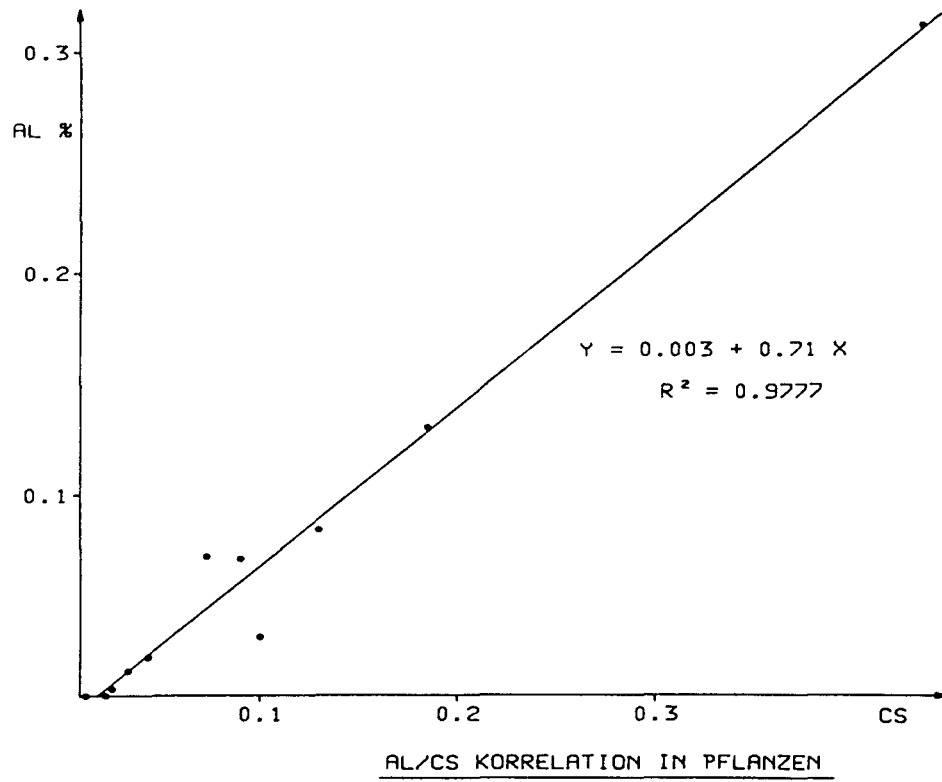
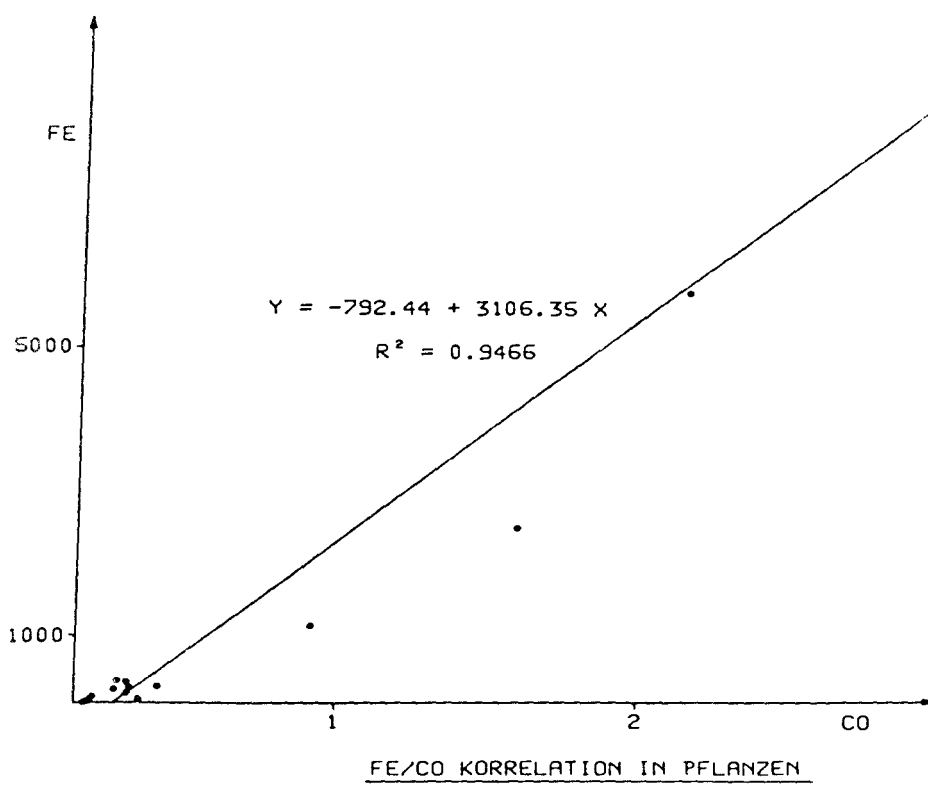
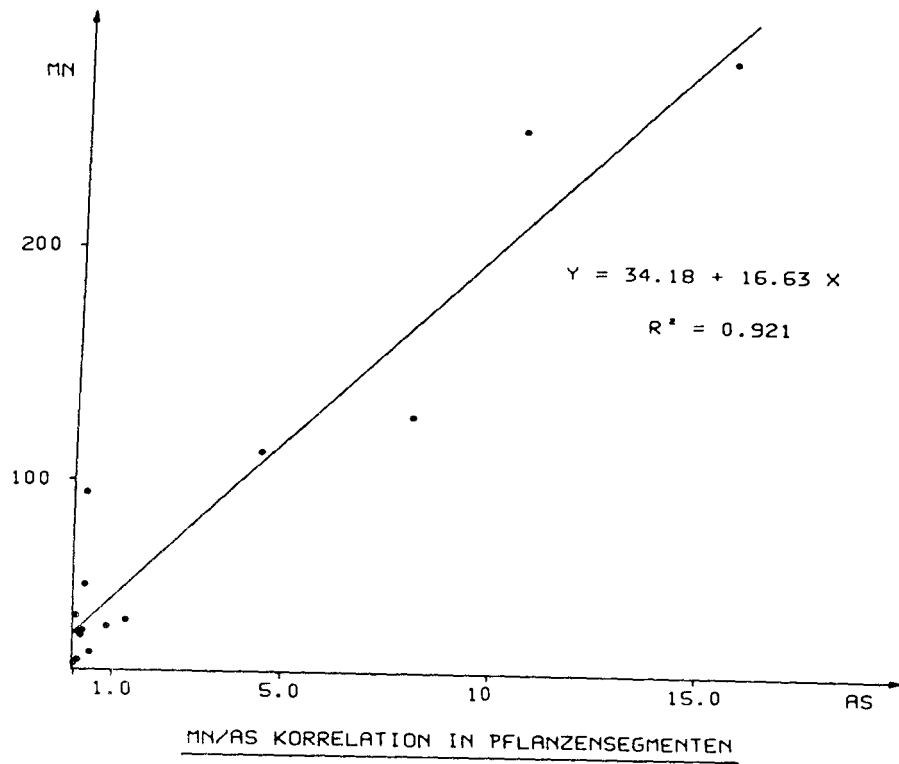
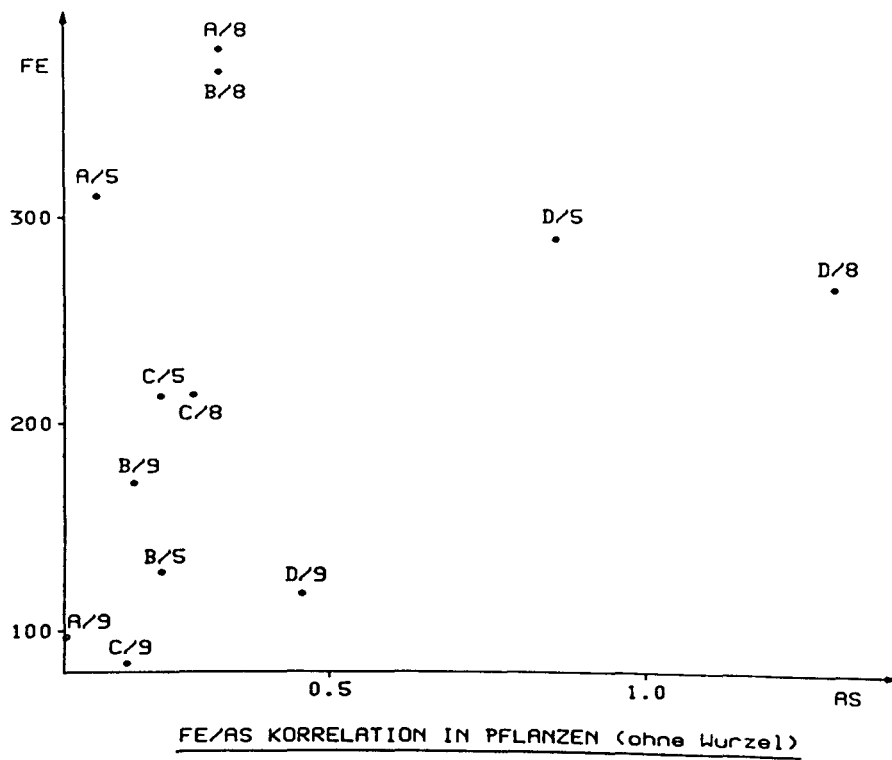
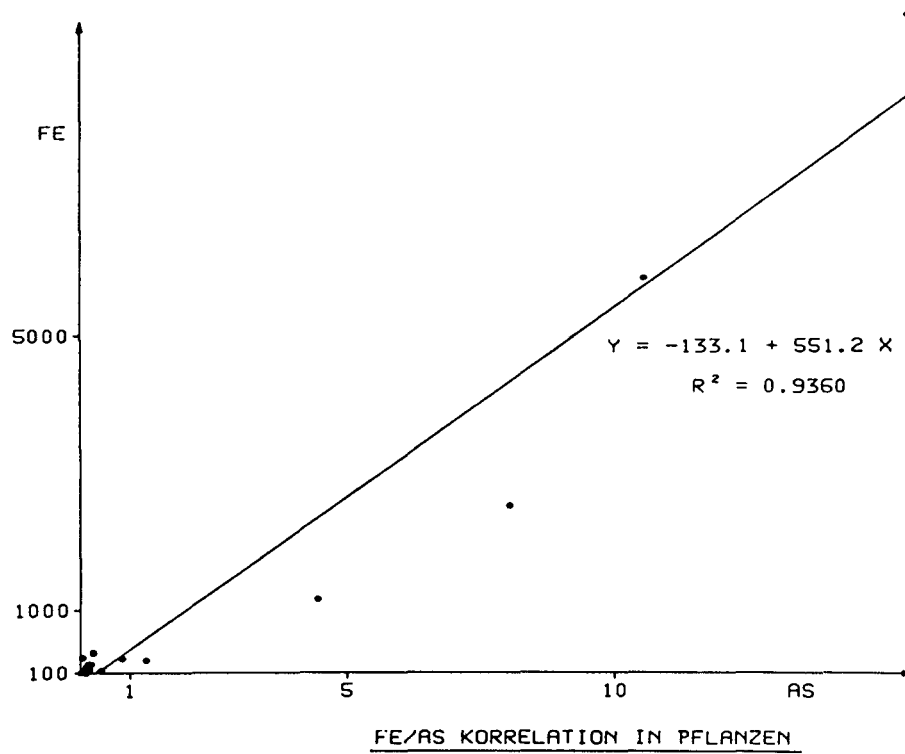


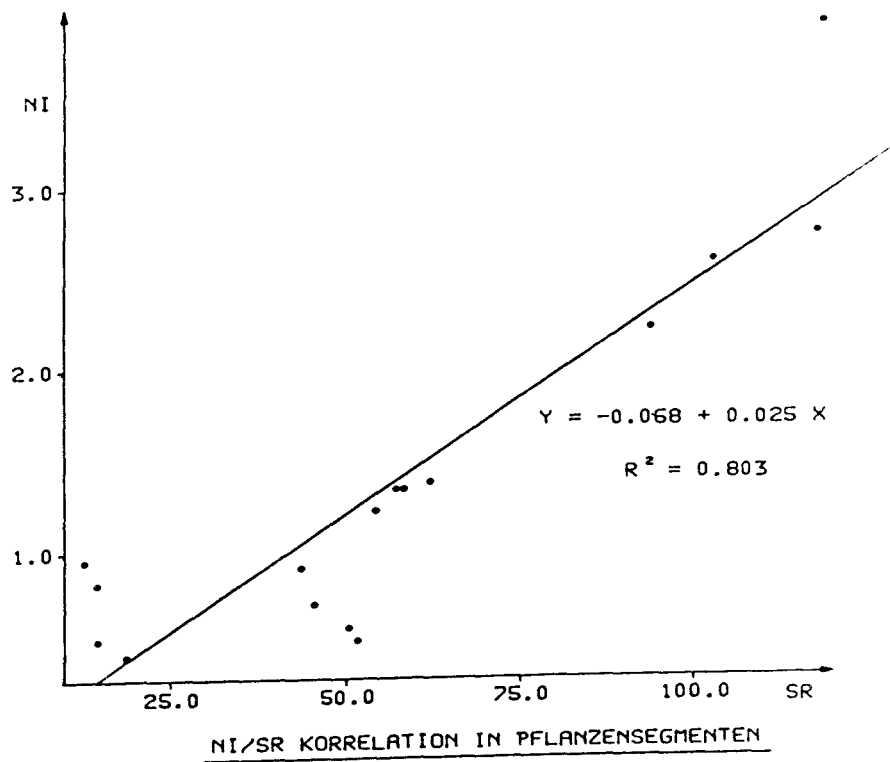
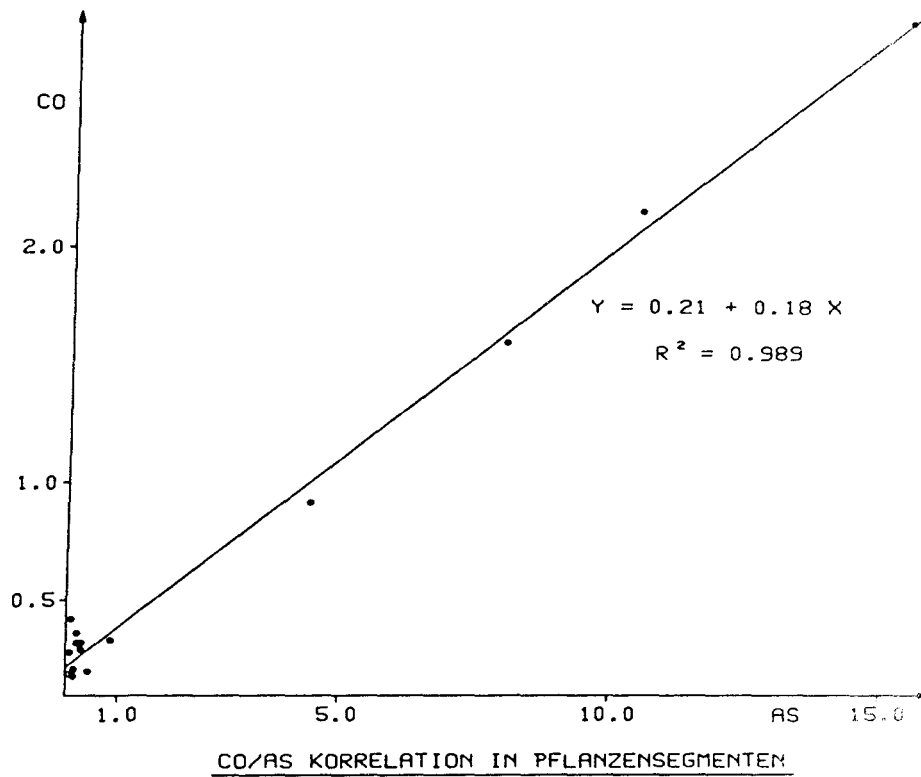
Abb. 59 - 73: Elementverhältnisse mit Ausgleichgerade und Regressionskoeffizienten R^2 in *Aster tripolium* Proben.

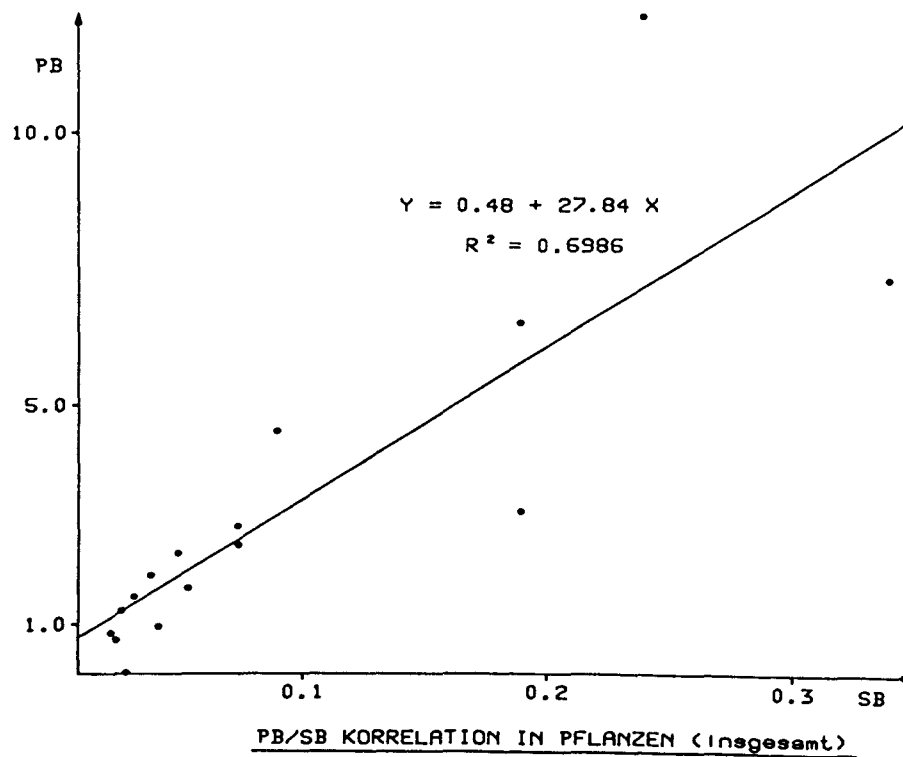
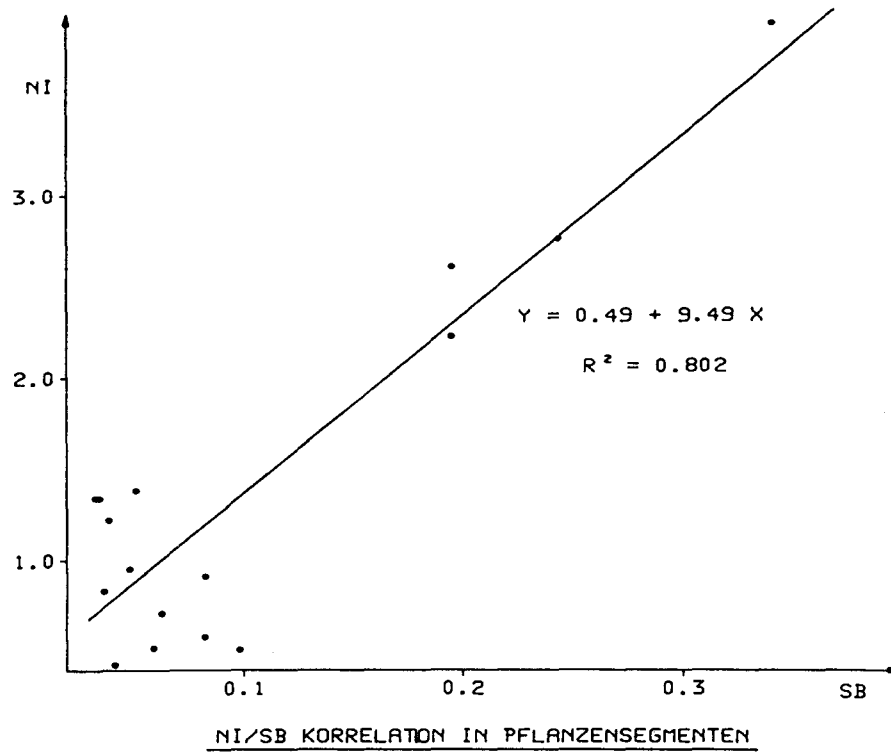












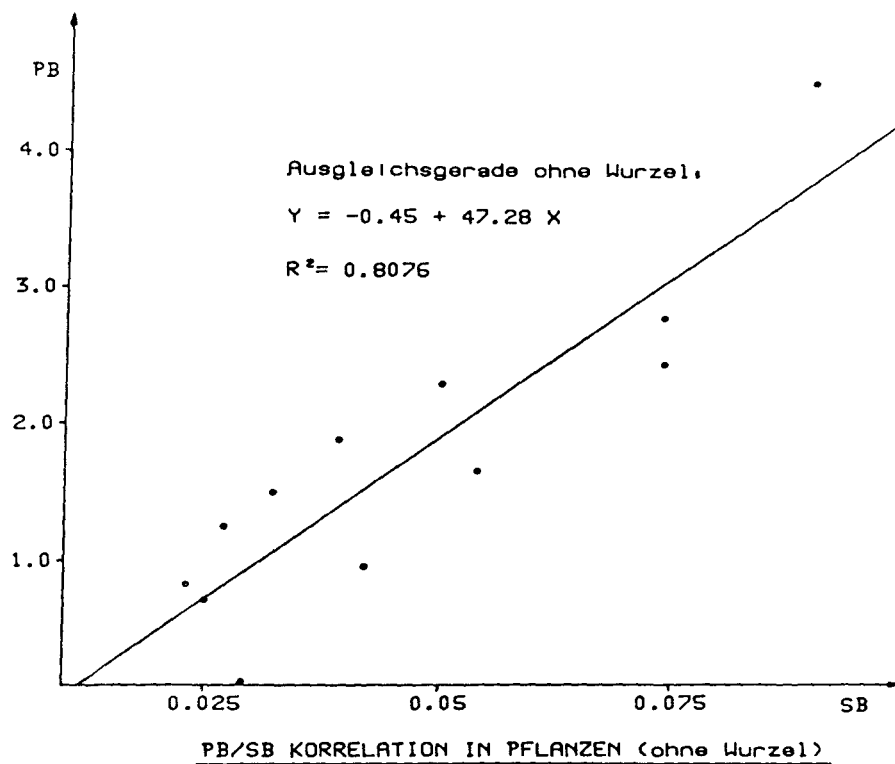
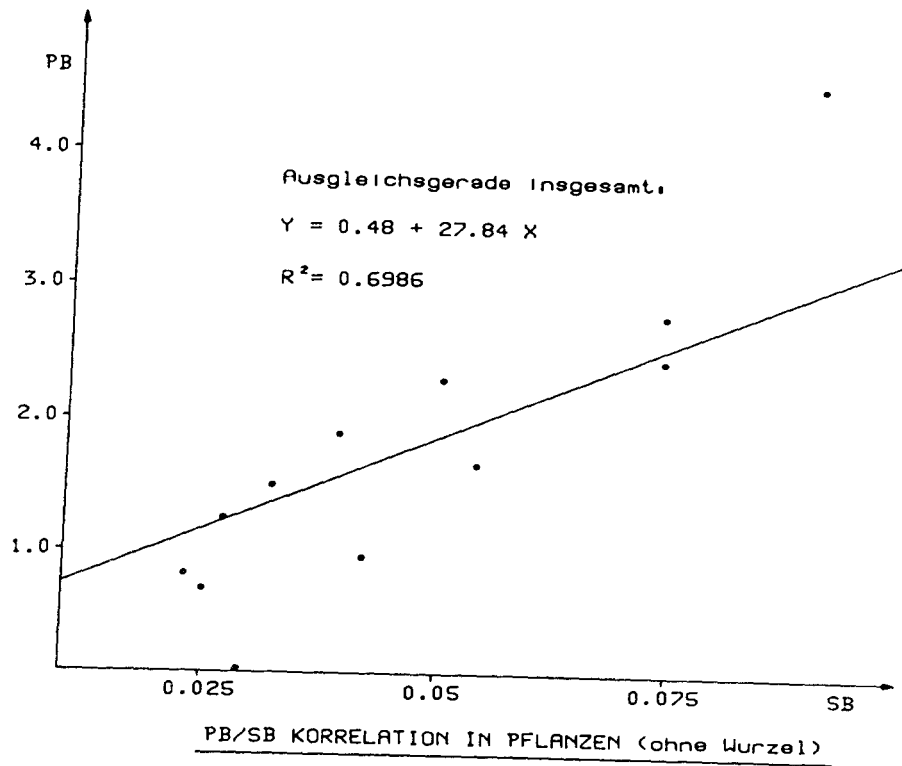
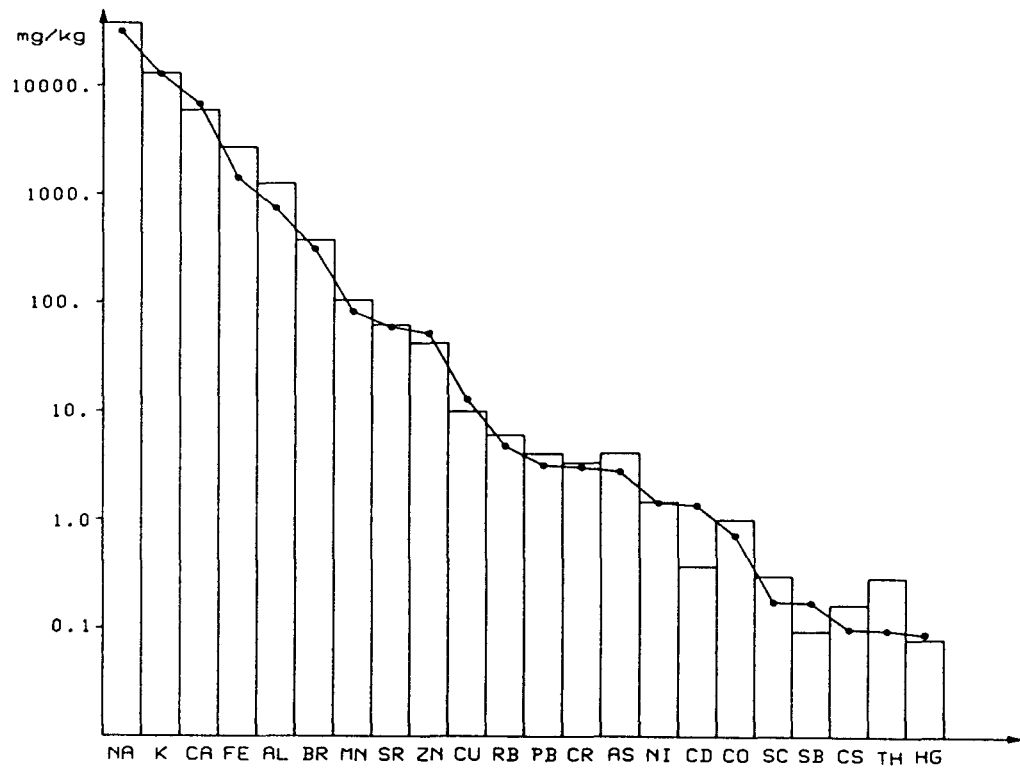
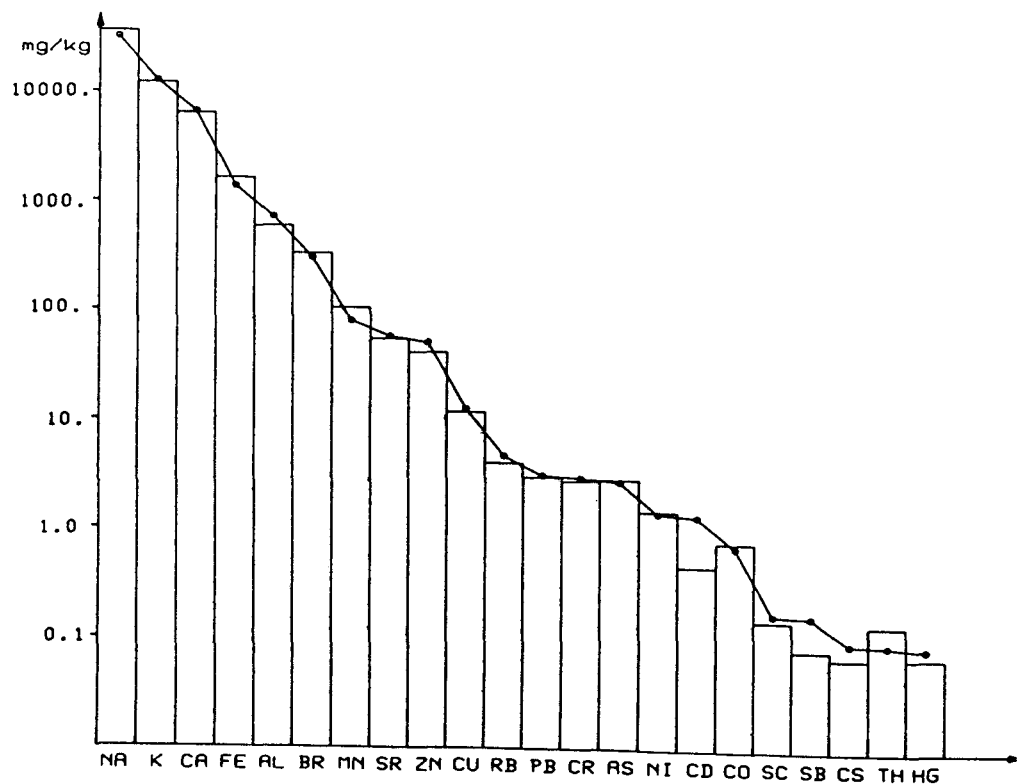


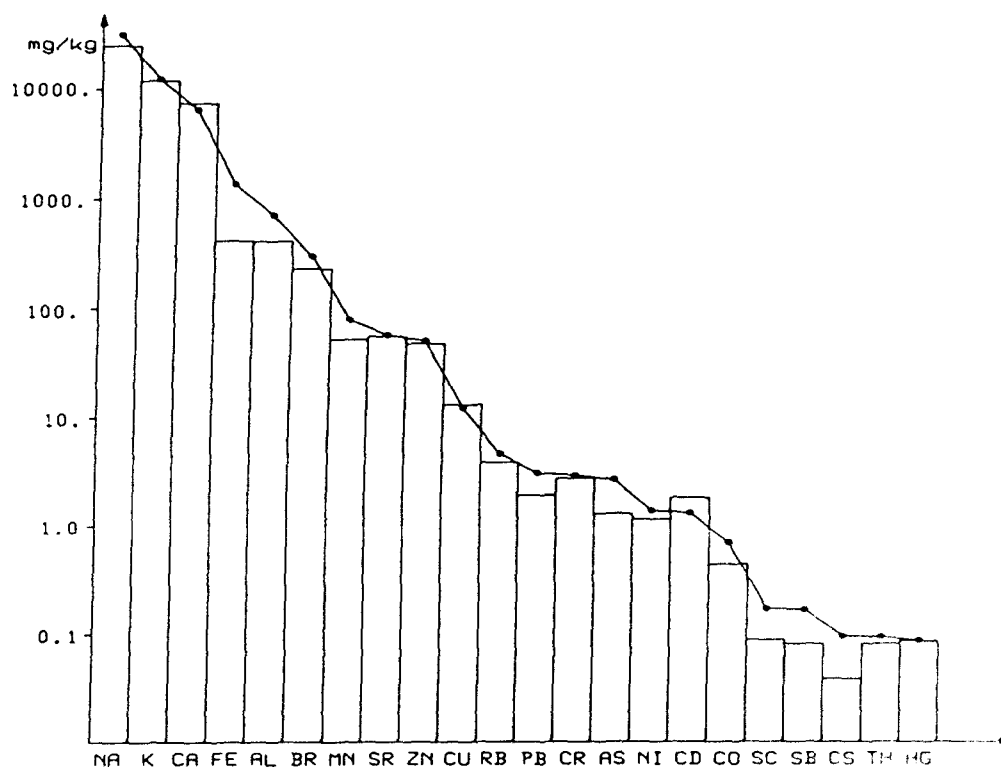
Abb. 74 - 77: Elementgehalte individueller Pflanzen im Vergleich zum mittleren Gehalt.



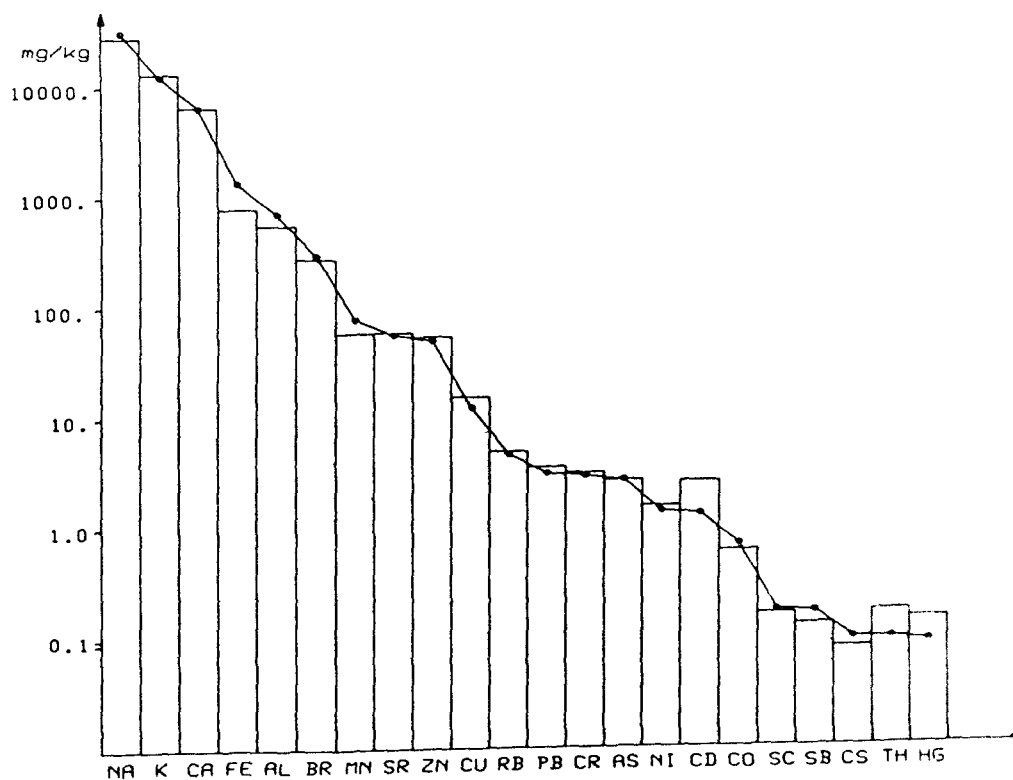
ELEMENTGEHALTE IN PFLANZE 'A'



ELEMENTGEHALTE IN PFLANZE 'B'

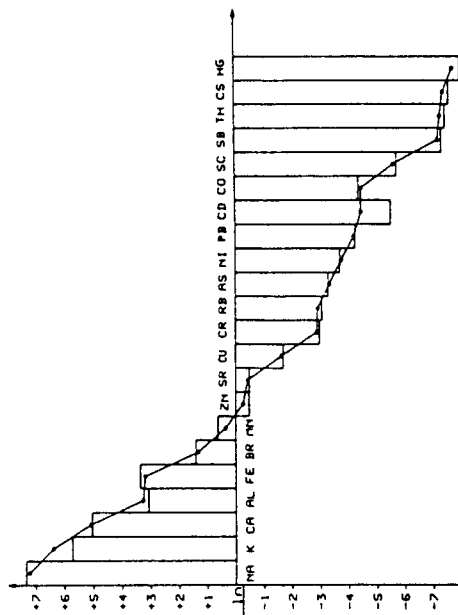


ELEMENTGEHALTE IN PFLANZE "C"

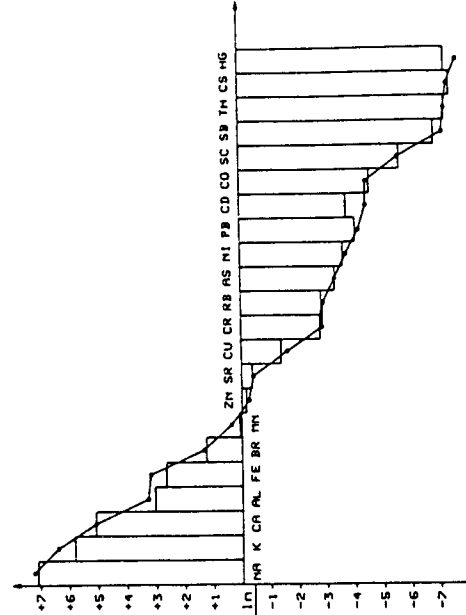


ELEMENTGEHALTE IN PFLANZE "D"

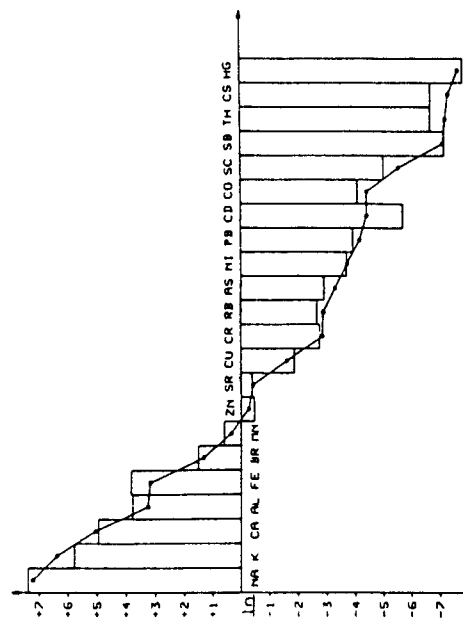
Abb. 78 - 81: Molzahlendarstellung ($\times 10^{-6}$) der Spurenelementgehalte in Einzelpflanzen im Vergleich zum Mittelwert (durchgezogene Linie).



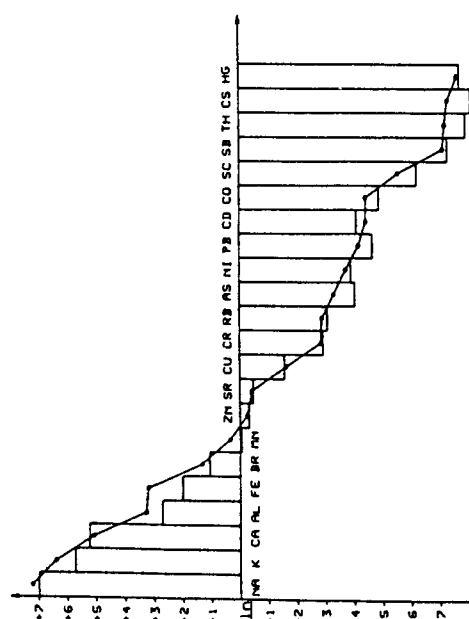
$\mu\text{-mole/l}$ Konzentrationen in Pflanze 'B'



$\mu\text{-mole/l}$ Konzentrationen in Pflanze 'D'

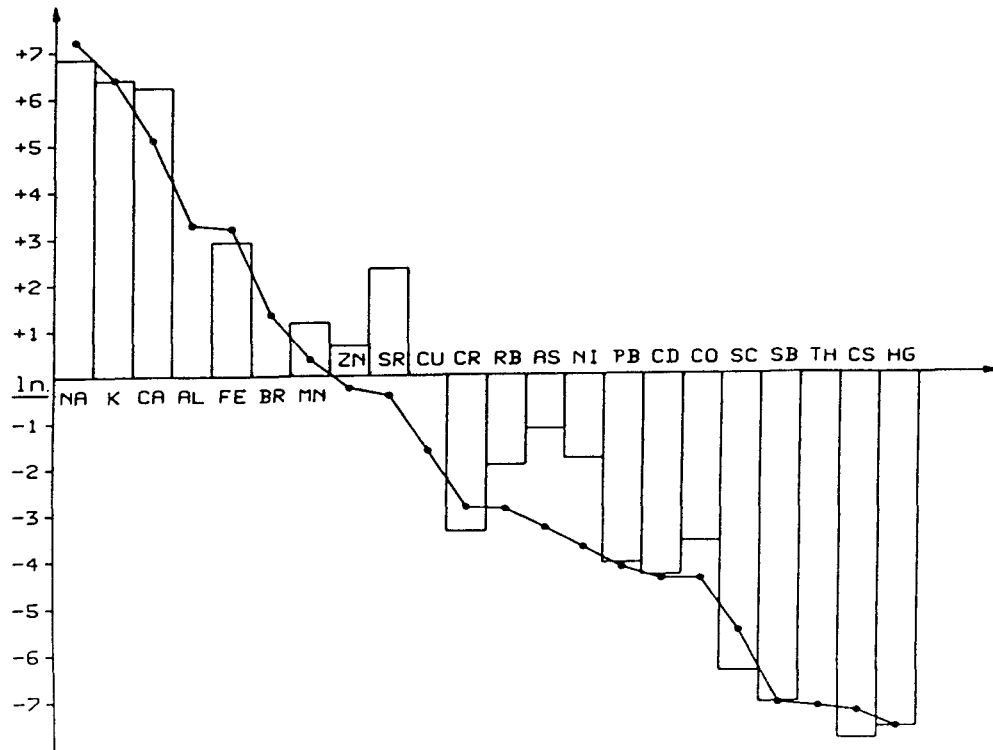


$\mu\text{-mole/l}$ Konzentrationen in Pflanze 'A'

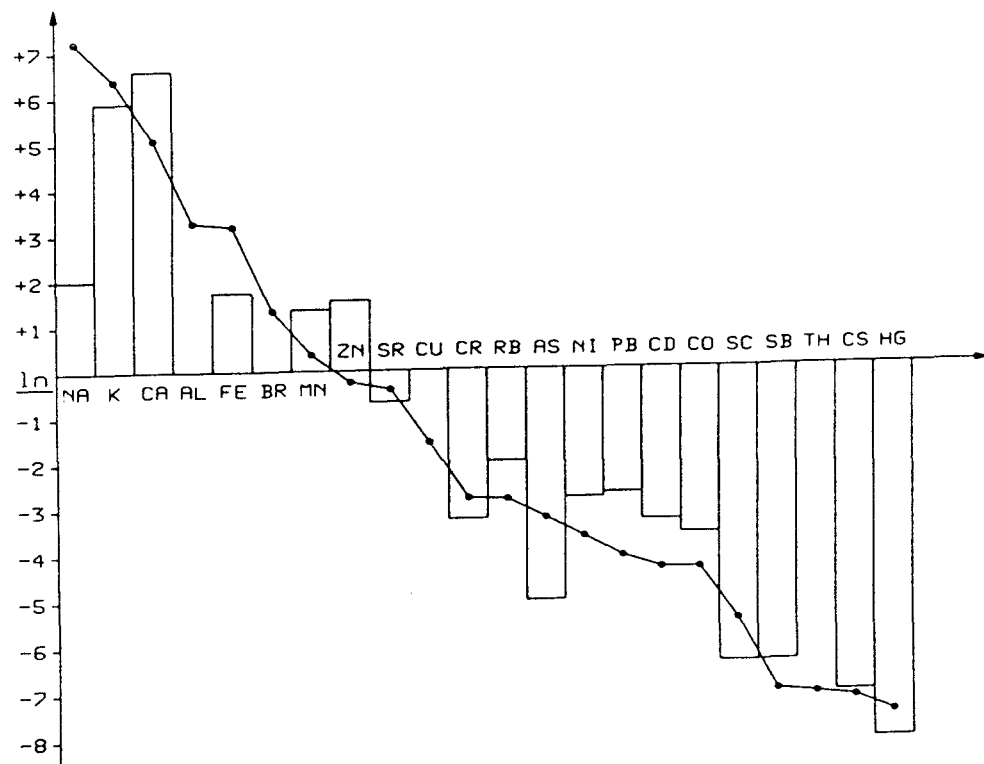


$\mu\text{-mole/l}$ Konzentrationen in Pflanze 'C'

Abb. 82 - 83: Molzahlendarstellung ($\times 10^{-9}$) der Elementgehalte in Algen und Pappelblättern mit gleicher Elementfolge wie *Aster tripolium*.

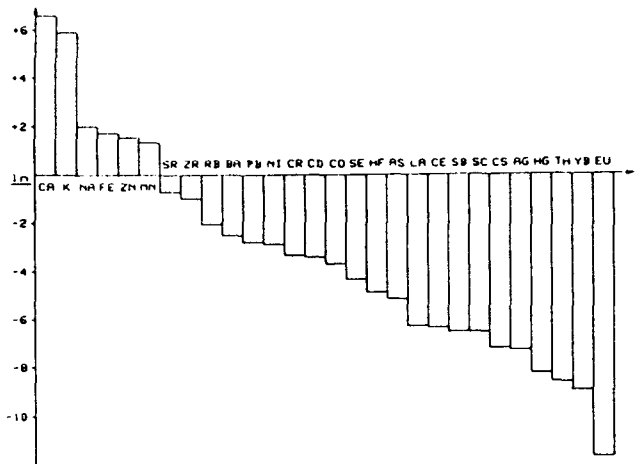


ln C_m Algen im Vergleich zu Aster t.

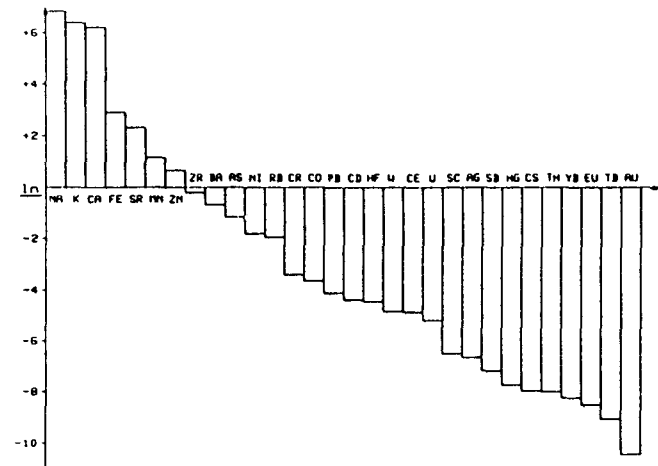


ln C_m Pappelblätter im Vergleich zu Aster t.

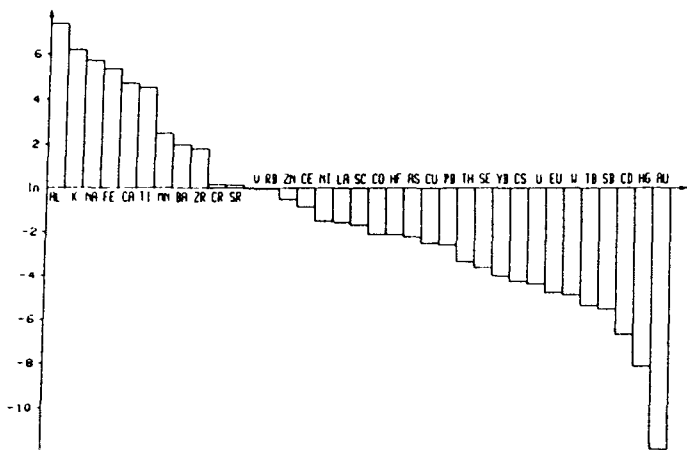
Abb. 84 - 87: Fingerprintdarstellung (Molzahlen) der PBKM's Pappel-
blätter, Algen, Boden und Klärschlamm.



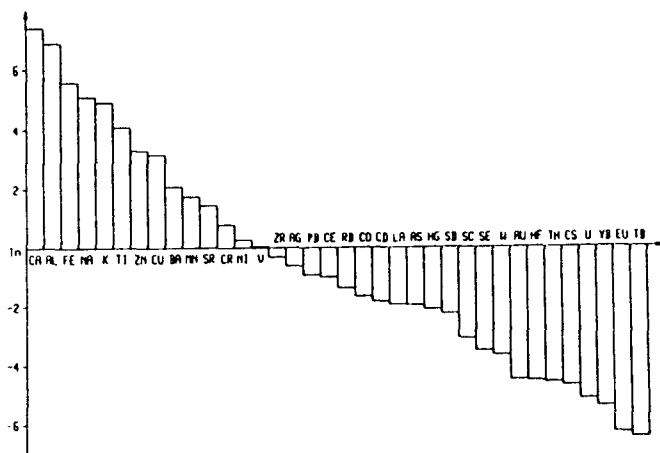
μ-molele Konzentrationen in Pappelblättern



μ-molele Konzentrationen in Algen



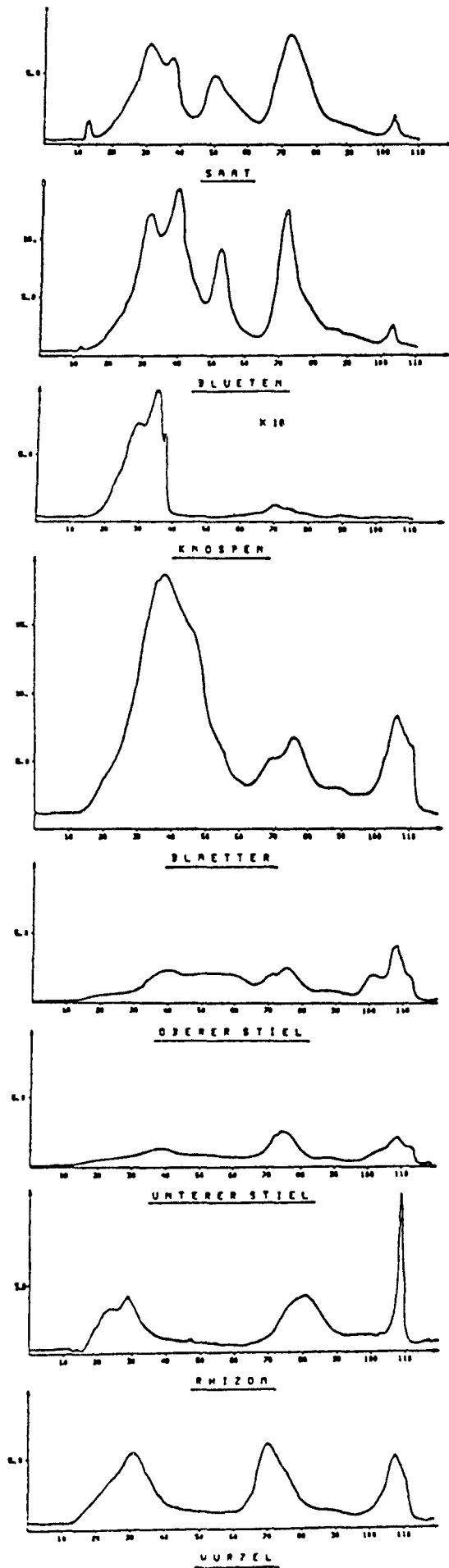
μ-MOLALE GEHALTE IN PROBENBANKMATERIAL BODEN I



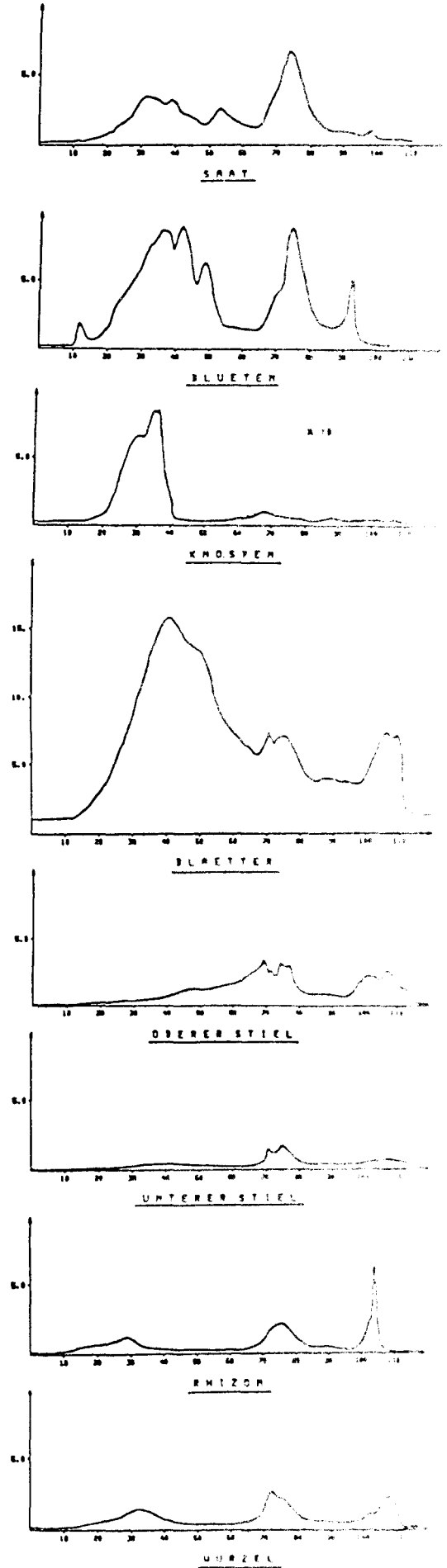
μ-MOLALE GEHALTE IN PROBENBANKMATERIAL KLÄRSCHLAMM

Abb. 88: UV-Spur der Gelfiltration äthanolischer Salzmarschpflanzen-extrakte, normiert auf 1 g Frischgewicht (Absorbance: 280 nm).

Proteine, Pflanzen - Ostershelde



Proteine, Pflanzen - Westershelde



12. Danksagungen

Diese Arbeit ist in Dankbarkeit dem, im Juli 1985 plötzlich verstorbenen Direktor des Instituts für angewandte physikalische Chemie, Herrn Prof. Dr. Hans-Wolfgang Nürnberg gewidmet, der während meiner Doktorandenzeit das Institut mit starker Hand lenkte und durch seinen nimmermüden Arbeitseifer für alle Mitarbeiter Vorbild war.

Den Professoren Stoecklin, Führ und Willenbrink danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und als Referenten dieser Dissertation.

Ich bedanke mich ganz herzlich bei Herrn Dr. Stoeppler, Abteilungsleiter der Gruppe Spurenelemente in der Umwelt am ICH-4 und direkter Betreuer dieser Arbeit für seine Anteilnahme und immerwährende Gesprächsbereitschaft. Ebenso gilt mein Dank für viele angagierte Einzelgespräche den Kollegen Dr. Ihle und Dr. Hackford aus der Fahrgemeinschaft, Herrn Dr. Wendler (IME), Herrn Dr. P. Gardiner und K. Reisinger, Herrn K. May und K. Komnick aus der radiochemischen Arbeitsgruppe.

Mein herzlicher Dank gilt auch der Arbeitsgruppe um Dr. W.G. Beeftink am DIHO in Yerseke, besonders Herrn Dr. J. Nienwenhuize und Herrn M.C. Daane, die mir bei der Probennahme auf den Marschwiesen behilflich waren.

Ohne die technische Unterstützung der mechanischen Werkstätten unter Leitung von H. Momertz wäre speziell beim Aufbau der Apparatur vieles nicht möglich gewesen. Die ca. 150 Reaktorbestrahlungen für diese Arbeit wurden von der Reaktorbestrahlungsgruppe am Merlin, die bis zu seinem jähen Tod im Sommer 1984 von Herrn P. Schmitz vorbildlich geleitet wurde, immer pünktlich und zuverlässig ausgeführt. Beiden Arbeitsgruppen gilt für ihre stehende Hilfsbereitschaft mein besonderer Dank.

Den Sekretärinnen R. Mengels, Frau Prast, A. Lorke und Frau Braun danke ich für das freundliche Entgegenkommen bei der Bearbeitung verschiedener Texte, besonders dieses Manuskriptes.

Zu ganz persönlichem Dank fühle ich mich noch meinem verstorbenen Großvater Fritz Clajus verpflichtet, der in meinen Kinderjahren durch liebevolle Anleitung mein Verständnis für die Natur, besonders die Pflanzenwelt, geweckt und entwickelt hat, und ebenso meiner lieben Mutter Regina Rossbach, die durch ihre stete Opferbereitschaft meine Ausbildung zum Dipl. Chem. wirtschaftlich ermöglicht, und mich auch später noch in jeder erdenklichen Weise gefördert und motiviert hat.